

JP-A No. 7-157790

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Japanese Patent Application Laid-Open Publication (A)

(11) Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No.:
7-157790

(43) Publication Date: June 20, 1995

(51) Int. Cl.⁵:

C10M 169/04

/(C10M 169/04

105:38

129:10

133:58

C10M 137:12

133:04

135:18

129:76)

C10N 20:00

20:02

40:04

40:25

40:26

In-office Reference No. 9159-4H

Request for Examination: No

Number of Claims: 19 OL (48 pages in total)

(21) Application No.: 6-245666

(22) Filing Date: October 11, 1994

(31) Priority No.: 08/137,445

(32) Priority Date: October 15, 1993

(33) Priority Country: US

(71) Applicant: 591131338

THE LUBRIZOL CORPORATION

29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, Ohio 44092, the
United States of America

(72) Inventor: KASTURI LAL

2993 Nantucket Drive, Willoughby, Ohio 44094, the
United States of America

(74) Agent(s): Patent Attorney SHUSAKU YAMAMOTO

[Claim 1] A composition comprising the following
components (A), (B), (C), (D), and if necessary, (E):

(A) at least one vegetable triglyceride oil of the
 following formula:

[0002] The product of the present invention has utility as a
lubricant.

[0054] According to another exemplary embodiment, examples
of the vegetable oil triglyceride include sunflower oil, safflower
oil, corn oil, soybean oil, rapeseed oil, meadowfoam oil, as well
as genetically modified sunflower oil, safflower oil, corn oil,
soybean oil, rapeseed oil and meadowfoam oil.

[0085] Regardless of the raw material of the triglyceride oil,
the fatty acid moieties are such that this triglyceride has
mono-unsaturation characteristics of at least 60 percent,
preferably at least 70 percent, and most preferably at least 80
percent. Normal sunflower oil has an oleic acid content of 25 to

30 percent. By genetically modifying the seeds of sunflower, a sunflower oil is obtained, wherein the oleic acid content is from about 60 percent to about 90 percent. For example, a triglyceride composed exclusively of oleic acid moieties has an oleic acid content of 100%, and consequently, a mono-unsaturation content of 100%. If this triglyceride is composed of acid moieties that include 70% of oleic acid, 10% of stearic acid, 5% of palmitic acid, 7% of linoleic acid, and 8% of hexadecanoic acid, the unsaturation content is 78%.

[0087] Preferred triglyceride oils are high oleic acid (at least 60 percent) triglyceride oils. Typical high oleic vegetable oils that are used in the instant invention include high oleic safflower oil, high oleic corn oil, high oleic rapeseed oil, high oleic sunflower oil, high oleic soybean oil, high oleic cottonseed oil, and high oleic palm oil. A preferred high oleic vegetable oil is high oleic sunflower oil that is obtainable from *Helianthus* sp. This product is available from SOV Enterprises (Eastlake, Ohio) as Sunyl (registered trademark) high oleic sunflower oil. Sunyl 80 is a high oleic triglyceride, and the acid moieties include 80 percent of oleic acid. Another preferred high oleic vegetable oil is a high oleic rapeseed oil obtained from *Brassica campestris* or *Brassica napus* (these are also available from SVO Enterprises as RS (registered trademark) high oleic rapeseed oil). RS80 represents a rapeseed oil in which the acid moieties include 80 percent of oleic acid.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-157790

(43) 公開日 平成7年(1995)6月20日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 0 M 169/04

9159-4H

// (C 1 0 M 169/04

105:38

129:10

133:58

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 48 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-245666

(22) 出願日 平成6年(1994)10月11日

(31) 優先権主張番号 08/137, 445

(32) 優先日 1993年10月15日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 591131338

ザ ルブリゾル コーポレイション

THE LUBRIZOL CORPOR
ATION

アメリカ合衆国 オハイオ 44092, ウィ

クリフ レークランド プールバード

29400

(72) 発明者 カストゥリ ラル

アメリカ合衆国 オハイオ 44094, ウィ

ローバイ, ナンタケット ドライブ 2993

(74) 代理人 弁理士 山本 秀策

(54) 【発明の名称】 脂肪酸エステルおよび植物油の混合物を含有する工業潤滑剤用の流動点降下剤

(57) 【要約】

【目的】 低温粘度特性を改良した植物油ベース組成物を提供すること。

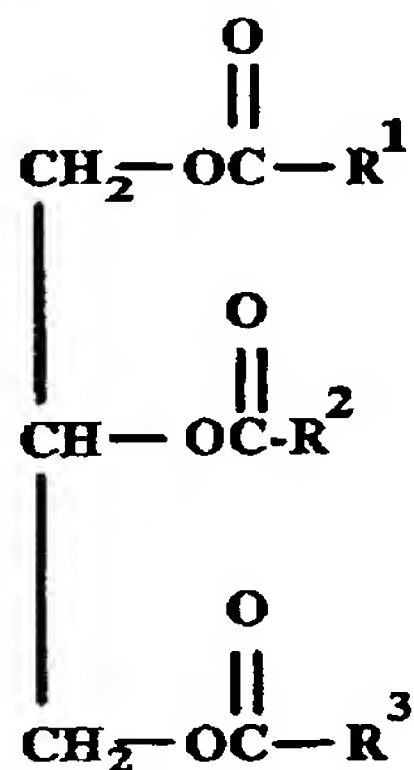
【構成】 (A) 少なくとも1種の植物性トリグリセリド油; (B) 少なくとも1種の動物油トリグリセリドまたは植物油トリグリセリドと、アルコールまたはフェノール R⁴OHとのエステル交換によるエステル; (C) 流動点降下剤; (D) 少なくとも1種の性能添加剤; および必要に応じて (E) 少なくとも1種のオイルを含有する組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】以下の(A)、(B)、(C)、(D)、および、必要に応じて(E)を含有する組成物：

(A)次式の少なくとも1種の植物性トリグリセリド油：

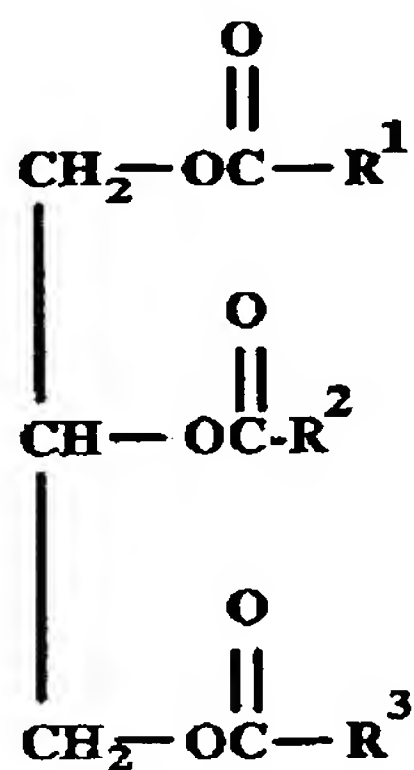
【化1】



ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は、少なくとも60パーセントのモノ不飽和特性を有し、そして約6個～約24個の炭素原子を含有する脂肪族ヒドロカルビル基である；

(B)次式の少なくとも1種の動物油トリグリセリドまたは植物油トリグリセリドと、アルコールまたはフェノール R^4OH とのエステル交換によるエステル：

【化2】



ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は、約6個～約24個の炭素原子を含有する脂肪族基であり、そして R^4 は、1個～約10個の炭素原子を含有する脂肪族基、または6個～約50個の炭素原子を含有する芳香族基または置換芳香族基である；

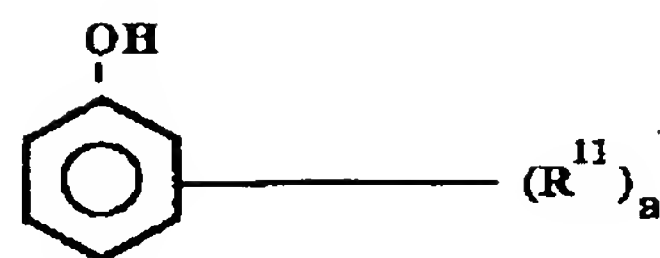
(C)流動点降下剤；

(D)以下の(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)および(14)からなる群から選択される少なくとも1種の性能添加剤：

(1)次式の少なくとも1種のアシルフェノール：

【化3】

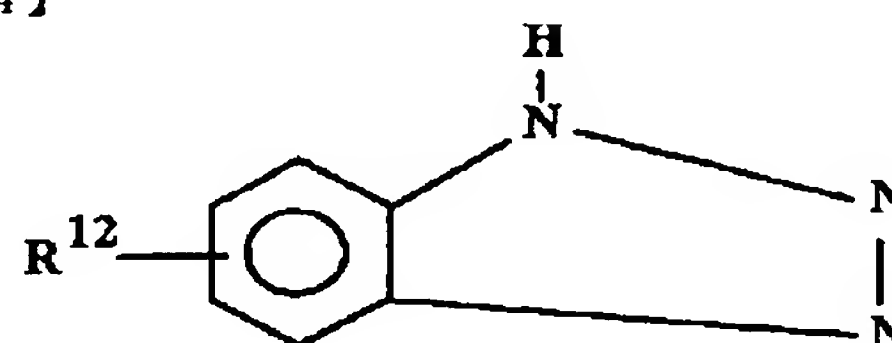
(2)



ここで、 R^{11} は、1個から約24個までの炭素原子を含有するアルキル基であり、そして a は、1から5までの整数である；

(2)次式のベンゾトリアゾール：

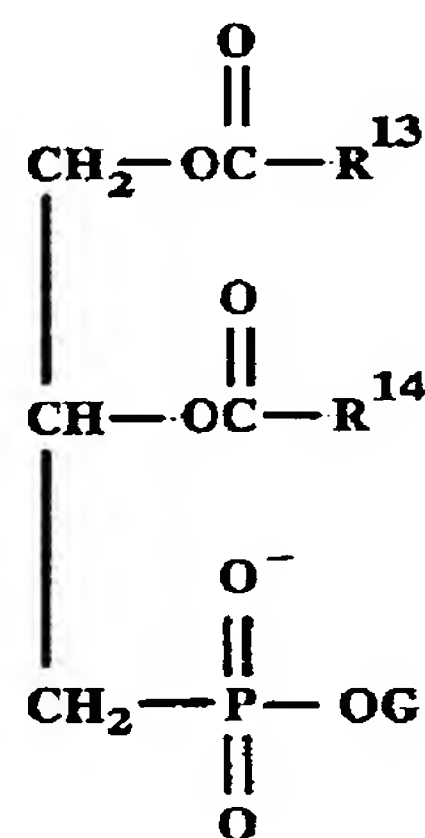
【化4】



ここで、 R^{12} は、水素、または1個から約24個までの炭素原子を有するアルキル基である；

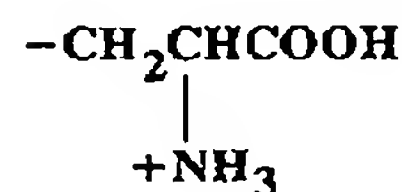
(3)次式ホスファチド：

【化5】



ここで、 R^{13} および R^{14} は、8個～約24個の炭素原子を含有する脂肪族ヒドロカルビル基であり、そして G は、水素および以下の基からなる群から選択される：

【化6】



(4)次式チオカーバメート：

【化7】

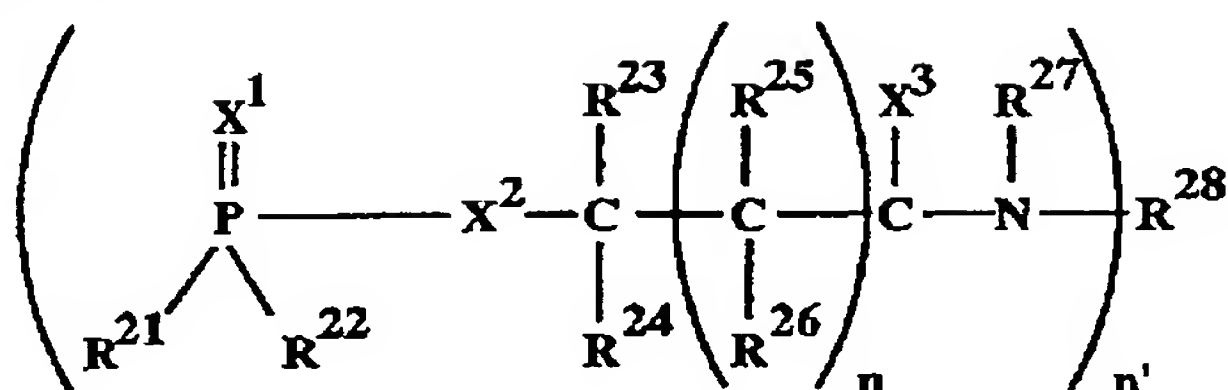
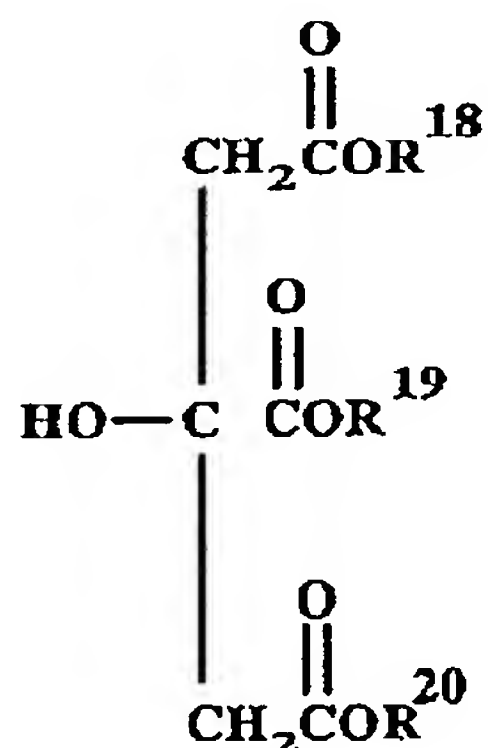


ここで、 R^{15} は、1個～約24個の炭素原子を含有するア

ルキル基、フェニル基またはアルキルフェニル基であり、ここで、該アルキル基は、1個～約18個の炭素原子を含有し、そしてR¹⁶ およびR¹⁷ は、水素、または1個～約6個の炭素原子を含有するアルキル基であるが、但し、R¹⁶ およびR¹⁷ の両方が水素になることはない；

(5) 次式のクエン酸およびクエン酸誘導体：

【化8】



ここで、X¹、X² およびX³ は、独立して、酸素またはイオウであり；ここで、R²¹ およびR²² は、独立して、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルベースのオキシ、6個～約22個の炭素原子を含有するヒドロカルビル部分、または4個～約34個の炭素原子を有するヒドロカルビルベースのチオである；ここで、R²³、R²⁴、R²⁵ およびR²⁶ は、独立して、水素、または1個～約22個の炭素原子を有するア

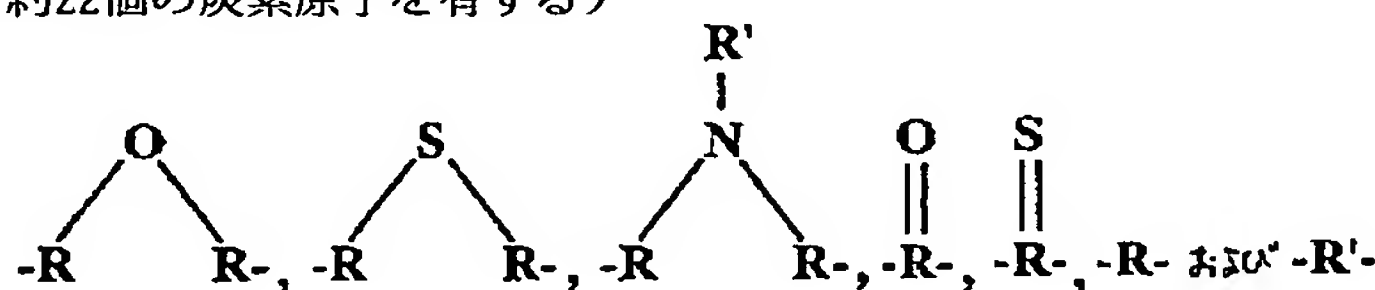
ここで、R¹⁸、R¹⁹ およびR²⁰ は、独立して、水素、または1個～約12個の炭素原子を含有する脂肪族ヒドロカルビル基、または6個～約50個の炭素原子を含有する芳香族基または置換芳香族基であるが、但し、R¹⁸、R¹⁹ およびR²⁰ の少なくとも1個は、脂肪族ヒドロカルビル基である；

(6) 次式のカップリングしたリン含有アミド：

【化9】

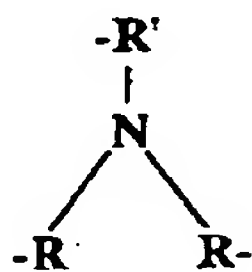
ルキル、または6個～約34個の原子を有する芳香族、アルキル置換芳香族または芳香族置換アルキルである；ここで、nは0または1；ここで、nは2または3；ここで、R²⁷ は水素；そしてnが2のとき、R²⁸ は、以下からなる群から選択される：

【化10】



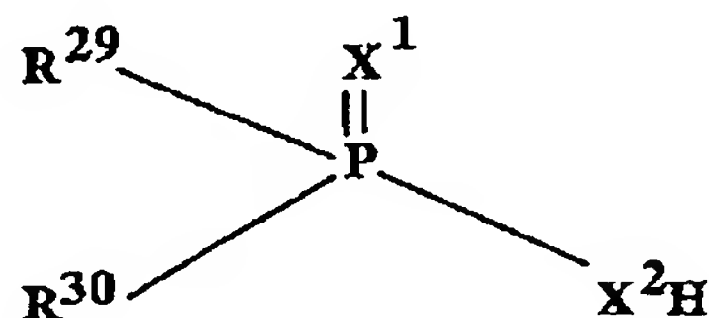
ここで、Rは、1個～12個の炭素原子を含有するアルキレンまたはアルキリデン形状のアルキル部分であり、そしてRは、1個～60個の炭素原子を含有するアルキル部分、アルキレン、アルキリデンまたはカルボキシルであり、そしてnが3のとき、R²⁸ は、以下である：

【化11】



(7) 次式のリン含有酸とアクリル酸メチルとを等モル量で反応させることにより形成したアクリル酸メチル誘導体：

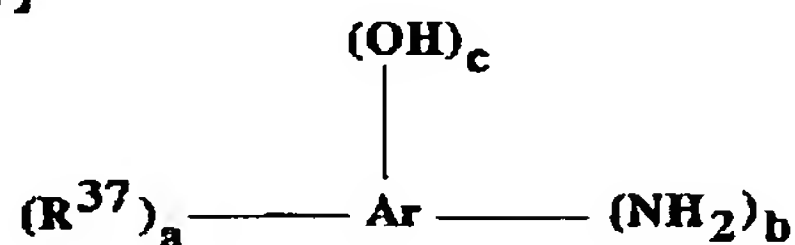
【化12】



ここで、X¹ およびX² は、酸素またはイオウであり、そしてR²⁹ およびR³⁰ は、それぞれ独立して、ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルベースのチオ基、または好ましくは、ヒドロカルビルベースのオキシ基であって、ここで、該ヒドロカルビル部分は、1個～約30個の炭素原子を含有し、残りの酸性は、各20～25モルのリン含有酸に対し、1モルのプロピレンオキシドで中和される；

- (8) 金属オーバーベース化組成物；
 (9) カルボン酸分散剤組成物；
 (10) 以下の(a)および(b)を含む窒素含有有機組成物：
 (a) 少なくとも10個の脂肪族炭素原子の置換基を有するアシル化窒素含有化合物であって、該化合物は、カルボン酸アシル化剤と、少なくとも1個の-NH基を含有する少なくとも1種のアミノ化合物とを反応させることにより製造され、該アシル化剤は、イミド結合、アミド結合、アミジン結合またはアシルオキシアンモニウム結合を介して、該アミノ化合物と結合される；および
 (b) 以下の一般式の少なくとも1種のアミノフェノール：

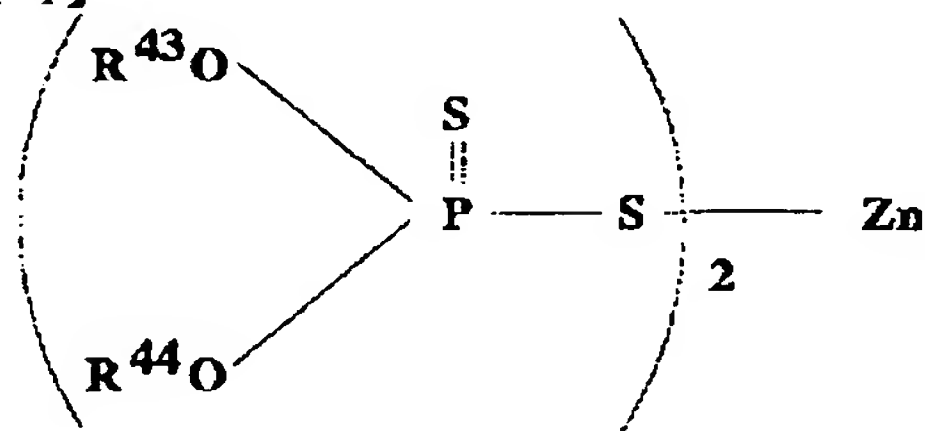
【化13】



ここで、R³⁷ は、約30個～約750個の脂肪族炭素原子を含有し、そしてC₂～C₁₀ オレフィンのホモポリマーまたはインターポリマーから製造される実質的に飽和な炭化水素ベースの置換基であり；a、bおよびcは、それぞれ独立して、1から、Ar中に存在する芳香核の数の3倍までの整数であるが、但し、a、bおよびcの合計は、Arの満たされていない原子価を越えず；そしてArは、以下からなる群から選択される0個～3個の任意の置換基を有する芳香族部分である：低級アルキル、低級アルコキシル、ニトロ、ハロ、または2種またはそれ以上の該置換基の組合せ；

(11) 次式の亜鉛塩：

【化14】



ここで、R⁴³ およびR⁴⁴ は、独立して、約3個～約20個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基である；

(12) 1個の二重結合および2個～50個の炭素原子を含有するオレフィンとイオウまたはハロゲン化イオウ錯体とを反応させることにより調製される硫化オレフィンである硫化組成物；

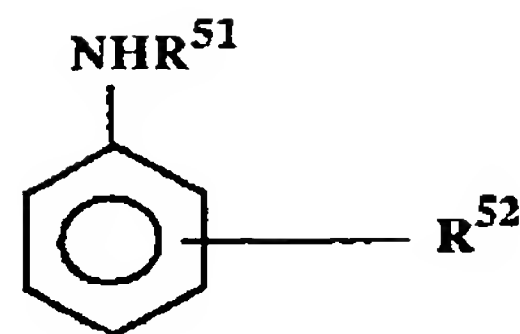
(13) 少なくとも1種の粘度指数改良剤；および

(14) 次式の少なくとも1種の芳香族アミン：

【化15】

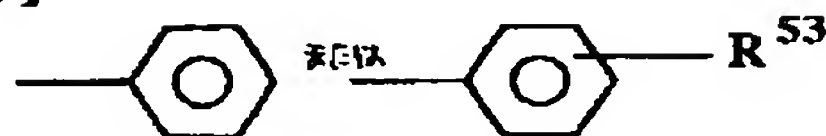
(4)

特開平7-157790



ここで、R⁵¹ は、

【化16】



であり、そしてR⁵² およびR⁵³ は、独立して、水素、または1個から約24個までの炭素原子を含有するアルキル基である；および必要に応じて、

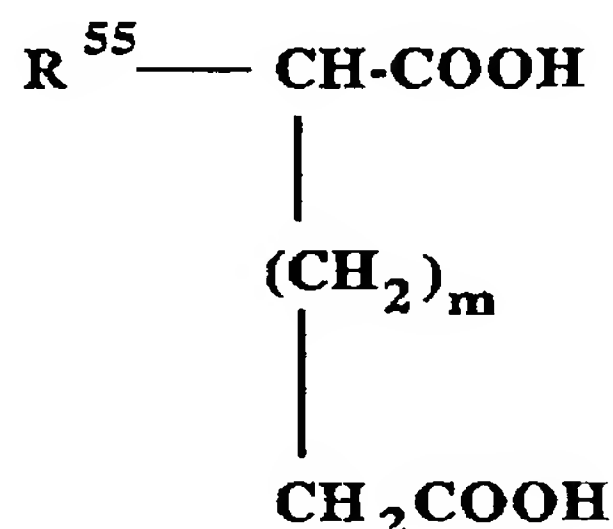
(E) 以下の(1)、(2)、(3)および(4)からなる群から選択される少なくとも1種のオイル：

(1) 次式のモノカルボン酸、

R⁵⁴ COOH

または次式のジカルボン酸と、

【化17】



30 次式のアルコール

R⁵⁶ (OH)_n

との反応を包含する合成のエステル基油：ここで、R⁵⁴ は、約4個～約24個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり、R⁵⁵ は、水素、または約4個～約50個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり、R⁵⁶ は、1個～約24個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり、mは、0～約6の整数であり、そしてnは、1～約6の整数である；

(2) 鉱油；

40 (3) ポリα-オレフィン；および

(4) 植物油。

【請求項2】前記モノ不飽和脂肪特性が、オレイン酸残基による、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】前記植物油トリグリセリドが、ひまわり油、サフラワー油、とうもろこし油、大豆油、なたね油、メドウフォーム油、または遺伝学的に変性したひまわり油、サフラワー油、とうもろこし油、大豆油、なたね油またはメドウフォーム油である、請求項1に記載の組成物。

50 【請求項4】前記(B)のエステル交換が、アルカリ金属

アルコキシドまたはアルカリ土類金属アルコキシドを含有する触媒の存在下にて、室温からいずれかの反応成分または生成物の分解温度までの温度で行われる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】前記流動点降下剤が、カルボキシ含有インターポリマーのエステルの低温改良特性により特徴づけられる混合エステルであり、該インターポリマーが、約 0.05～約 2 の還元比粘度を有し、そして少なくとも 2 種のモノマーから誘導され、該モノマーの一方が、低分子量の脂肪族オレフィン、スチレンまたは置換スチレンであり、ここで、該置換基が、1 個から約 18 個までの炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり、そして該モノマーの他方が、 α 、 β -不飽和脂肪族酸、その無水物またはエステルであり、該混合エステルが、滴定可能な酸性度を実質的に有さず、そして該混合エステルのカルボキシ基に由来の、以下の(A)、(B)および必要に応じて(C)の 3 個のペンダント極性基のそれぞれの少なくとも 1 個が、その重合体構造内に存在することにより、特徴づけられる、請求項 1 に記載の組成物：

(A) エステル基内に、少なくとも 8 個の脂肪族炭素原子を有する、比較的高分子量のカルボン酸エステル基、
(B) エステル基内に、7 個以下の脂肪族炭素原子を有する、比較的低分子量のカルボン酸エステル基であって、ここで、該流動点降下剤の(A)：(B)のモル比は、(1～20)：1 である、および必要に応じて、
(C) 1 個の第一級アミノ基または第二級アミノ基を有するアミノ化合物から誘導されるカルボニル-アミノ基、ここで、該流動点降下剤の(A)：(B)：(C)のモル比は、(50～100)：(5～50)：(0.1～15) である。

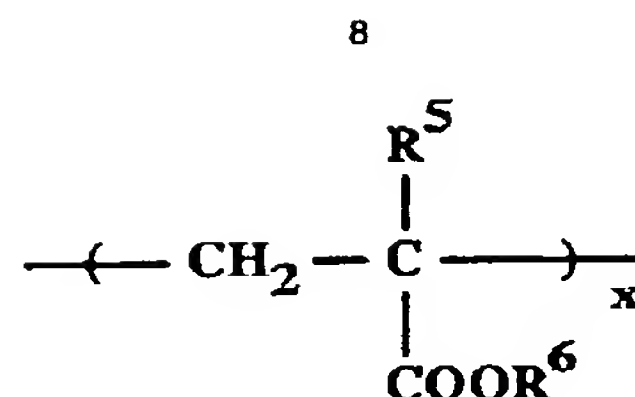
【請求項 6】前記(A)の比較的高分子量のカルボン酸エステル基が、8 個～24 個の脂肪族炭素原子を有し、前記(B)の比較的低分子量のカルボン酸エステル基が、3 個～5 個の炭素原子を有し、そして前記(C)のカルボニル-アミノ基が、第一級アミノアルキル置換第三級アミンから誘導される、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】前記カルボキシ含有インターポリマーが、1 モル割合のスチレンと、1 モル割合の無水マレイン酸と、約 0.3 モル割合より少ないビニルモノマーとの三元共重合体である、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 8】前記窒素含有エステルの前記低分子量の脂肪族オレフィンが、エチレン、プロピレンおよびイソブテンからなる群から選択される、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 9】前記流動点降下剤が、次式のアクリル酸エステル重合体である、請求項 1 に記載の組成物：

【化 1 8】



ここで、 R^5 は、水素、または 1 個～約 4 個の炭素原子を含有する低級アルキル基であり、 R^6 は、約 4 個～約 24 個の炭素原子を含有するアルキル基、シクロアルキル基または芳香族基の混合物であり、そして x は、該アクリル酸エステル重合体に、約 5000～約 1,000,000 の重量平均分子量(Mw)を与える整数である。

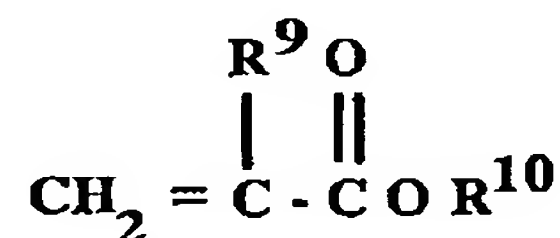
【請求項 10】前記流動点降下剤が、以下の一般構造式を有する化合物の混合物である、請求項 1 に記載の組成物：



ここで、Ar、Ar' および Ar'' は、独立して、1 個～3 個の芳香環を含有する芳香族部分であり、該混合物は化合物を包含し、該部分は、置換基を有さずに存在しているか、1 個の置換基、2 個の置換基、または 3 個の置換基と共に存在しており、 R^7 および R^8 は、独立して、約 1 個～100 個の炭素原子を含有するアルキレンであり、そして n は、0～1000 である。

【請求項 11】前記流動点降下剤が、次式のアクリル酸エステルモノマーと窒素含有モノマーとを、該アクリル酸エステルモノマーの各モルに対し、該窒素含有モノマー 0.001～1.0 モルの割合で重合させることにより調製される窒素含有重合体である、請求項 1 に記載の組成物：

【化 1 9】



ここで、 R^9 は、水素、または 1 個～約 4 個の炭素原子を含有するアルキル基であり、そして R^{10} は、4 個～約 24 個の炭素原子を含有するアルキル基、シクロアルキル基または芳香族基である。

【請求項 12】前記窒素含有モノマーが、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、メタクリル酸 2-N-モルホリノエチル、メタクリル酸 N,N-ジメチルアミノエチルおよびメタクリル酸 N,N-ジメチルアミノプロピルからなる群から選択される、請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 13】前記(D) (8)において、金属オーバーベース化組成物が、以下の(a)、(b)および(c)からなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物：

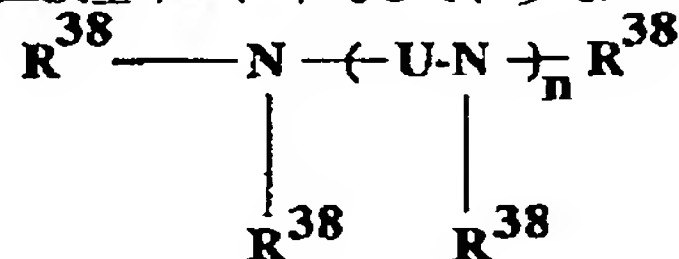
(a) アルキルフェノールの反応により誘導され、必要に応じて、ホルムアルデヒドまたは硫化剤またはそれらの混合物と反応した金属オーバーベース化フェネートであって、ここで、該アルキル基は、少なくとも 6 個の脂肪族炭素原子を有する；

(b) アルキル化アリールスルホン酸から誘導される金属オーバーベース化スルホン酸塩であって、ここで、該アルキル基は、少なくとも15個の脂肪族炭素原子を有する；および

(c) 少なくとも8個の脂肪族炭素原子を有する脂肪酸から誘導される金属オーバーベース化カルボン酸塩である；ここで、(a)、(b)および(c)の金属は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属である。

【請求項14】 前記金属オーバーベース化組成物が、ホウ酸塩化剤で処理される、請求項13に記載の組成物。

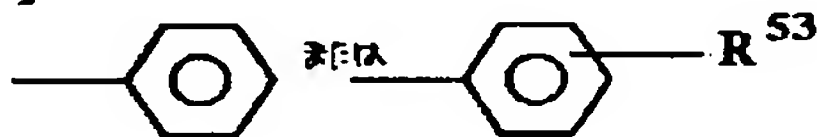
【請求項15】 前記(D)(9)において、カルボン酸分散剤組成物が、炭化水素置換コハク酸生成化合物と、該酸生成化合物1当量あたり、少なくとも約1/2当量の有機ヒドロキシ化合物、または窒素原子に結合した少なくとも1個の水素を含有するアミン、または該ヒドロキシ化合物とアミンとの混合物との反応を包含し、ここで、該コハク酸生成化合物が、前記置換基中に、平均して、少な



ここで、Uは、2個～10個の炭素原子を有するアルキレン基であり、各 R^{38} は、独立して、水素原子、低級アルキル基または低級ヒドロキシアルキル基であるが、但し、少なくとも1個の R^{38} は水素原子であり、そしてnは、1～10であり、そして前記アシル化剤は、少なくとも約30個の炭素原子を有する脂肪族ヒドロカルビル置換基を含有するモノカルボン酸またはポリカルボン酸、またはそれらの反応成分等価物である。

【請求項18】 (D)(14)において、 R^{51} が、

【化21】



であり、そして R^{52} および R^{53} が、4個～18個の炭素原子を含有するアルキル基である、請求項1に記載の組成物。

【請求項19】 (D)(14)において、 R^{52} および R^{53} がノニル基である、請求項18に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、少なくとも60パーセントのモノ不飽和含量を有する植物油であって、エステル交換され、そして少なくとも1種の流動点降下剤を含有する植物油に関する。流動点降下剤に加えて、この植物油およびエステル交換生成物はまた、それを油圧作動液、2サイクル（2ストローク）内燃機関、ギアオイルおよび乗用車オイル中で用いたとき、その性能を高めるように設計された性能添加剤を含有する。

くとも約50個の脂肪族炭素原子を含有し、そしてコハク酸、その無水物、エステルおよびハロゲン化物からなる群から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項16】 前記(D)(9)において、コハク酸生成化合物と反応した前記アミンが、次式により特徴づけられる、請求項15に記載の組成物：

$R^{35} R^{36} NH$

ここで、 R^{35} および R^{36} は、それぞれ独立して、水素、または炭化水素基、アミノ置換炭化水素基、ヒドロキシ置換炭化水素基、アルコキシ置換炭化水素基、アミノ基、カルバミル基、チオカルバミル基、グアニル基およびアシレイミドイル基であるが、但し、 R^{35} および R^{36} の1個だけが水素であり得る。

【請求項17】 前記(D)(10)(a)において、アミノ化合物が、以下の一般式のアルキレンポリアミンである、請求項1に記載の組成物：

【化20】

式 IX

【0002】 本発明の生成物は、潤滑剤としての用途を有する。潤滑剤は、エンジン潤滑剤および非エンジン潤滑剤の2種類に大きく分類される。さらに、これらの2つのクラスは、以下に分けられる。

【0003】 エンジン潤滑剤：

1. ガソリンエンジンオイル
2. ディーゼルエンジンオイル
- 自動車ディーゼルオイル
- 定置ディーゼルオイル
- 鉄道ディーゼルオイル
- 船舶ディーゼルオイル
3. 天然ガスエンジンオイル
4. 航空機エンジンオイル
5. 2サイクルエンジンオイル

非エンジン潤滑剤：

1. 変速機油
- 自動変速機油
- 手動変速機油
- パワー変速機油
2. パワーステアリング流体
3. ショックアブソーバー流体
4. ギアオイル
- 自動車ギアオイル
- 工業ギアオイル
5. 油圧作動液
- トラクター油圧作動液
- 工業油圧作動液
6. 金属加工流体

7. 種々雑多な工業油

8. グリース

【0004】

【従来の技術】工業用途にて、環境に害のない、すなわち、腐敗還元性のベース流体として、また、通常の液体燃料と混合したとき、燃料添加剤として、高モノ不飽和植物油と組み合わせて、エステル交換した天然油のエステルをうまく使用することは、低温粘度測定値を改良することに依存している。例えば、なたね油のエステル交換から得たメチルエステルは、環境に害のないディーゼル燃料として、使用される。しかしながら、このメチルエステルは、 -12°C の流動点を有し、 13.6°C で凝固するため、フィルターが詰まり、エンジンが故障する。80%のオレイン酸含量を有するひまわり油は、 -12°C の流動点を有し、また凝固する。多くの工業用途には、 -25°C より低い流動点、および -25°C で7500~110,000センチポアズ(cP)のブロックフィールド粘度が必要である。高モノ不飽和植物油と組み合わせて、天然油のエステル交換したエステルを利用するためには、その流動点を低くする必要がある。

【0005】米国特許第2,243,198号(Dietrich、1941年5月27日)は、非粘性で通常液状の炭化水素油に関し、さらに特定すると、低温条件での流動特性を改良した燃料油の製造に関する。燃料油の流動特性は、非粘性で通常液状の炭化水素油に、水素化したひまし油誘導体を添加することにより、改良される。水素化したひまし油誘導体は、水素化したひまし油と、それ自体の水酸基か、またはアルコール、アルデヒド、酸、イソシアネートおよびイソチオシアネートからなるクラスから選択される他の有機化合物かいずれかと反応させることにより得た生成物として、定義される。

【0006】米国特許第3,598,736号(Van der Meijら、1971年8月10日)は、流動点を低くするために潤滑油組成物中で用いられ得る溶解性ポリメタクリル酸アルキルに関する。このポリメタクリル酸アルキルでは、アルキル基は、10個~20個の炭素原子を有し、以下の3つの必要条件を満たしている：

- (1) このメタクリル酸エステル中のアルキル鎖の平均炭素原子数は、13.8と14.8との間である；
- (2) 分枝したアルキル鎖を持ったメタクリル酸アルキルのモルパーセントは、10と30との間である；
- (3) アルキル鎖中に奇数の炭素原子を持ったメタクリル酸アルキルのモルパーセントは、20と50との間である。

【0007】これらの重合体は、軽潤滑油(例えば、スピンドル油および軽機械油)の流動点をかなり下げただけでなく、さらに、残留成分中に多く含まれている重潤滑油(例えば、重機械油)の流動点降下剤として高い活性を示すことができる。

【0008】米国特許第3,702,300号(Coleman、1972年11月7日)は、カルボキシ含有インターポリマーに関

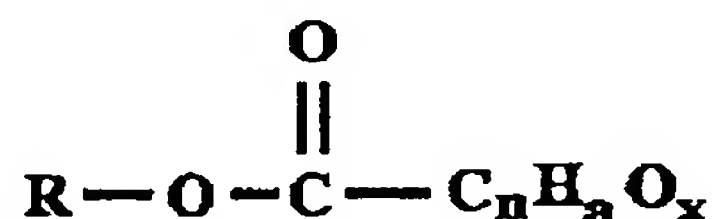
し、このインターポリマーでは、カルボキシ基のいくつかはエステル化され、残りのカルボキシ基は、1個の第一級アミノ基または第二級アミノ基を有するポリアミン化合物との反応により、中和されており、これは、潤滑組成物および燃料の添加剤として有用である。このインターポリマーは、潤滑油に、好ましい粘度特性および耐スラッジ特性を与えるのに特に効果的である。

【0009】米国特許第4,284,414号(Bryant、1981年8月18日)は、2種またはそれ以上のある種の1価アルコールと、以下の(i)および(ii)から誘導される単位を含有するインターポリマーとを原油中で反応させることにより製造される混合アルキルエステルの使用に関する：(i) α 、 β -不飽和ジカルボン酸またはそれらの誘導体；(ii) 12個までの炭素原子を有するビニル芳香族モノマー。少量の混合アルキルエステルは、原油の流動性および流動特性を改良するために有用であり、特に、原油のパイプラインのポンプ上げ性能を改善するために、有用である。

【0010】米国特許第4,364,743号(Erner、1982年12月21日)は、それ自体が燃料であるか、または石油中間留出物と混合され得る、オイル燃焼装置用の燃料源に関する。次式の脂肪酸は、このような燃料を供給できる：

【0011】

【化22】



【0012】ここで、

- (a) Rは、(1) 1個~12個の炭素原子を有するアルキル基、(2) アルコキシアルキル(ここで、そのアルコキシ部分は、1個~4個の炭素原子を有し、そのアルキル部分は、エチルまたはプロピルである)、(3) シクロペンチルまたはシクロヘキシル、および(4) ヒドロキシエチルおよびヒドロキシプロピル；

- (b) $n=11\sim 22$ ；

- (c) $a=2_{n+1}$ 、 2_{n-1} 、 2_{n-3} 、 2_{n-5} または 2_{n-7} ；および

- (d) x は、0または1。

【0013】米国特許第4,575,382号(Sweeneyら、1986年3月11日)は、熱安定性が改良されたことに特徴がある、中間留出物燃料を含有する植物油に関する。用いられ得る植物油には、大豆油、落花生油およびひまわり種油が挙げられる。

【0014】米国特許第4,695,411号(Sternら、1987年9月22日)は、必要に応じて、遊離の酸を含有する動物油または植物油のエステル交換により、ガソリン油代替モーター燃料として使用可能なエチルエステルの主要部分を製造する方法に関する。

【0015】米国特許第4,767,551号(Huntら、1988年

8月30日)は、安定性および耐摩耗性および耐錆性を改良したオーバーベース化銅含有潤滑剤組成物に関し、ここで、このオーバーベース化銅含有組成物は、エンジンを操作する際にこの潤滑剤を使用中に、ジアルキルジチオリン酸亜鉛耐摩耗添加剤の耐摩耗性を著しく低下させることなく、潤滑剤の酸化を防止し、そして潤滑剤の耐錆性を保持する。さらに、この参考文献は、潤滑油、分散剤、粘度指数改良分散剤、耐摩耗剤および分散剤/清浄剤、酸化防止剤および錆防止剤を含有する潤滑油組成物を示している。この組成物は、高速高温のガソリンおよびディーゼルエンジン操作の改良した潤滑油調製物を与えるオーバーベース化銅含有組成物を含有している。

【0016】米国特許第4,783,274号(Jokinenら、1988年11月8日)は、植物油をベースにした無水の油性潤滑剤に関し、これは、鉱物性潤滑油の代わりに用いられ、その主成分として、飽和および/または不飽和の直鎖C₁₀~C₂₂脂肪酸およびグリセロールのエステルであるトリグリセリドを含有する。この潤滑剤は、ヨウ素価が少なくとも50で125以下であり粘度指数が少なくとも190のトリグリセリドを、少なくとも70重量%で含有することに特徴がある。その基本成分として、該トリグリセリドの代わりに、または該トリグリセリドと共に、この潤滑油はまた、該トリグリセリドまたは対応するトリグリセリドの熱重合により調製した重合体を含有し得る。添加剤として、この潤滑油は、溶媒、脂肪酸誘導体(特に、それらの金属塩)、有機または無機の天然重合体または合成重合体、および潤滑剤用の通例の添加剤を含有し得る。

【0017】米国特許第5,160,506号(Schurら、1992年11月3日)は、C₃アルカンおよび/または少なくともC₄アルカン、少なくとも1種のオイル成分、および必要に応じて、少なくとも1種の添加剤を含有する液状燃料混合物、その調製方法、およびその2ストロークエンジンへの使用に関する。

【0018】

【発明の要旨】本発明は、以下の(A)、(B)、(C)、(D)および、必要に応じて(E)を含有する組成物に関する：

(A)次式の少なくとも1種の植物性トリグリセリド油または合成トリグリセリド油：

【0019】

【化23】

(8)

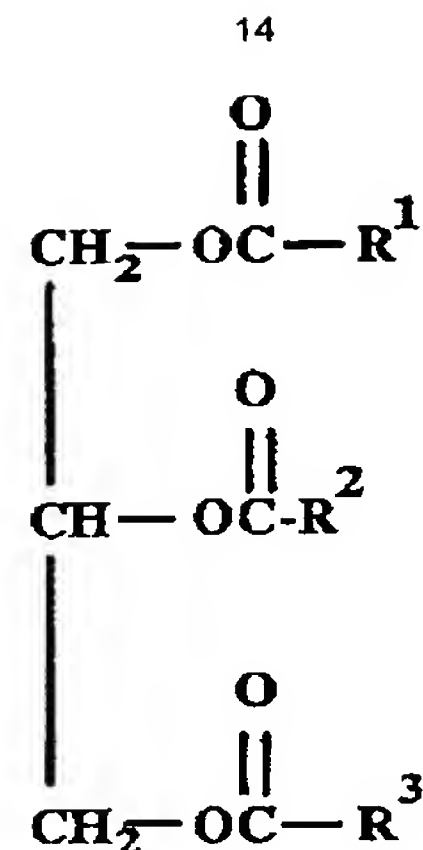
特開平7-157790

10

20

30

40

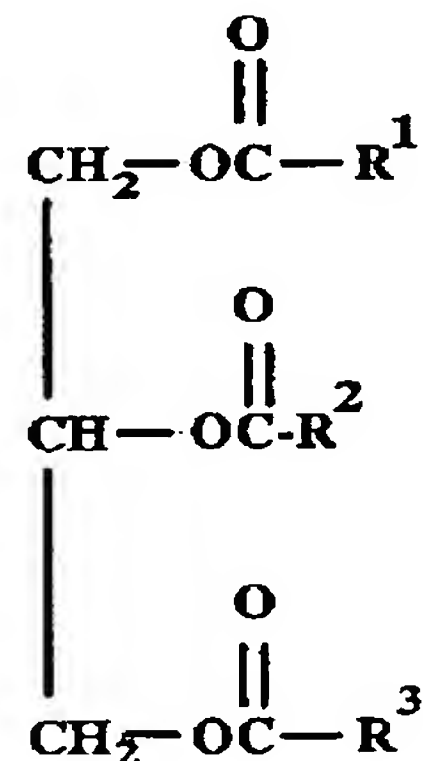


【0020】ここで、R¹、R²およびR³は、少なくとも60パーセントのモノ不飽和特性を有し、そして約6個~約24個の炭素原子を含有する脂肪族ヒドロカルビル基である；

(B)次式の少なくとも1種の動物油トリグリセリドまたは植物油トリグリセリドと、アルコールまたはフェノール R⁴OHとのエステル交換によるエステル：

【0021】

【化24】



【0022】ここで、R¹、R²およびR³は、約6個~約24個の炭素原子を含有する脂肪族基であり、そしてR⁴は、1個~約10個の炭素原子を含有する脂肪族基、または6個~約50個の炭素原子を含有する芳香族基または置換芳香族基である；

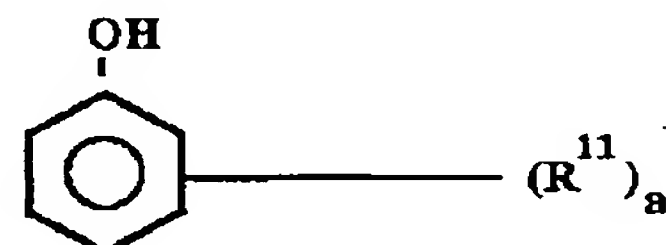
(C)流動点降下剤；

(D)以下の(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)および(14)からなる群から選択される少なくとも1種の性能添加剤：

(1)次式の少なくとも1種のアシルフェノール：

【0023】

【化25】

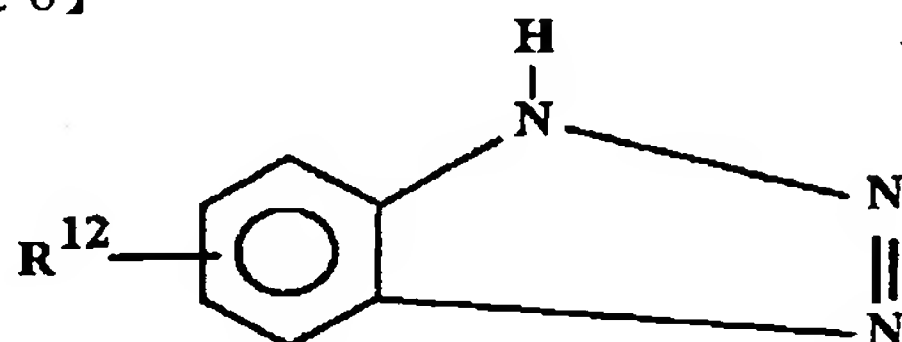


【0024】ここで、 R^{11} は、1個から約24個までの炭素原子を含有するアルキル基であり、そしてaは、1から5までの整数である；

(2)次式のベンゾトリアゾール：

【0025】

【化26】

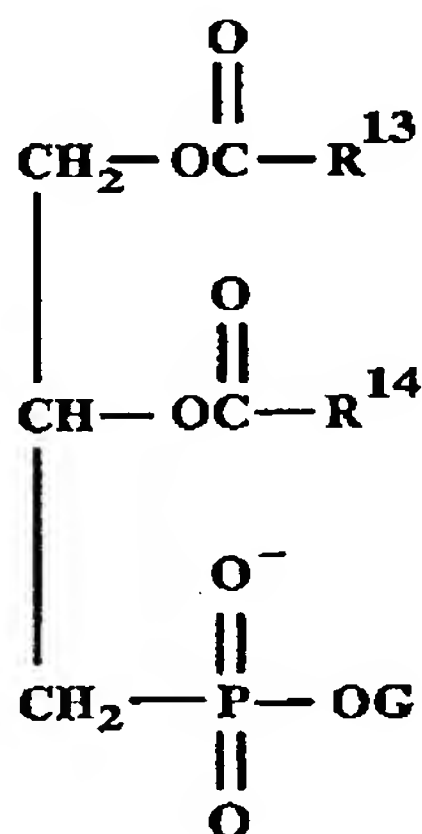


【0026】ここで、 R^{12} は、水素、または1個から約24個までの炭素原子を有するアルキル基である；

(3)次式のホスファチド：

【0027】

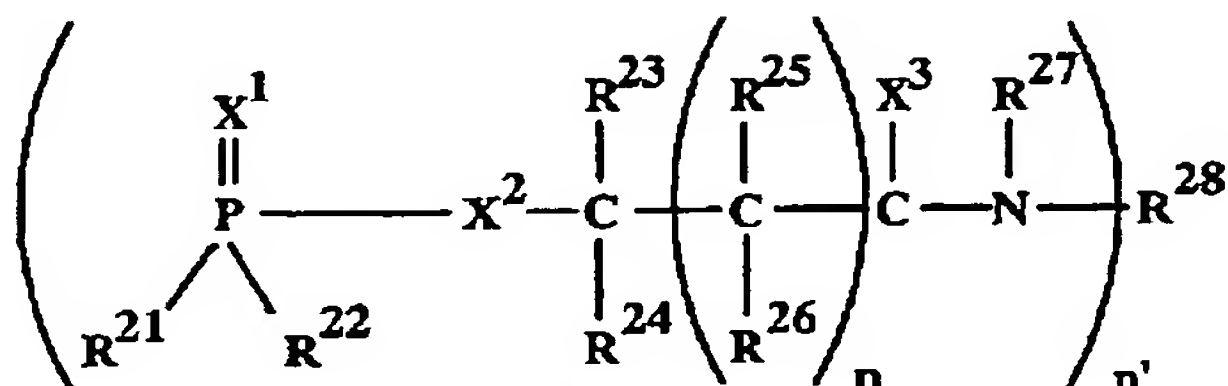
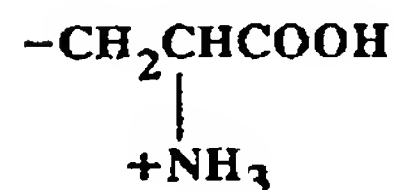
【化27】



【0028】ここで、 R^{13} および R^{14} は、8個～約24個の炭素原子を含有する脂肪族ヒドロカルビル基であり、そしてGは、水素および以下の基からなる群から選択される：

【0029】

【化28】



【0036】ここで、 X^1 、 X^2 および X^3 は、独立して、酸 50 素またはイオウであり；ここで、 R^{21} および R^{22} は、独立

【0030】(4)次式のチオカーバメート：

【0031】

【化29】

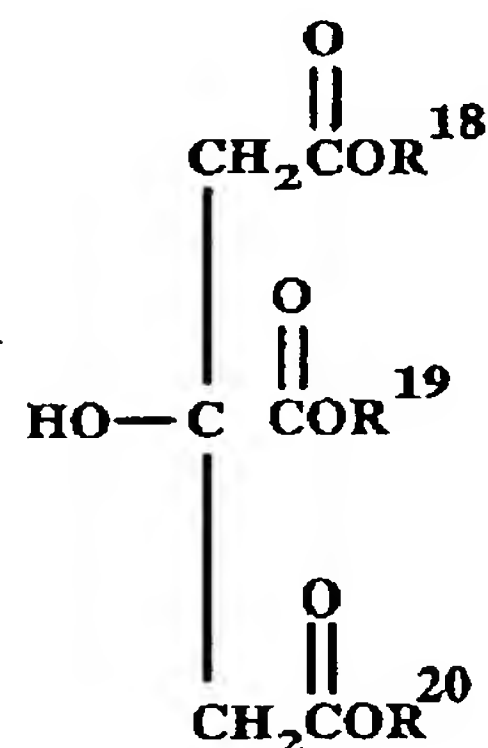


【0032】ここで、 R^{15} は、1個～約24個の炭素原子を含有するアルキル基、フェニル基またはアルキルフェニル基であり、ここで、該アルキル基は、1個～約18個の炭素原子を含有し、そして R^{16} および R^{17} は、水素、または1個～約6個の炭素原子を含有するアルキル基であるが、但し、 R^{16} および R^{17} の両方が水素になることはない；

(5)次式のクエン酸およびクエン酸誘導体：

【0033】

【化30】



【0034】ここで、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} は、独立して、水素、または1個～約12個の炭素原子を含有する脂肪族ヒドロカルビル基、または6個～約50個の炭素原子を含有する芳香族基または置換芳香族基であるが、但し、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} の少なくとも1個は、脂肪族ヒドロカルビル基である；

(6)次式のカップリングしたリン含有アミド：

【0035】

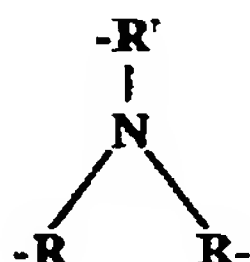
【化31】

有する芳香族、アルキル置換芳香族または芳香族置換アルキルである；ここで、 n は0または1；ここで、 n は2または3；ここで、 R^{27} は水素；そして n が2のとき、 R^{28} は、以下からなる群から選択される：

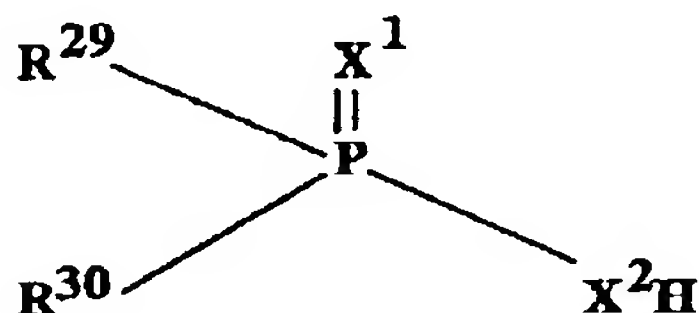
$$\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{R}' & & \\ & & & & | & & \\ \text{O} & & \text{S} & & \text{N} & & \text{O} & & \text{S} \\ / \quad \backslash & & / \quad \backslash & & / \quad \backslash & & || & & || \\ -\text{R} & \text{R}_- & -\text{R} & \text{R}_- & -\text{R} & \text{R}_- & -\text{R}_- & -\text{R}_- & -\text{R}_- \end{array}$$

り製造され、該アシル化剤は、イミド結合、アミド結合、アミジン結合またはアシルオキシアンモニウム結合を介して、該アミノ化合物と結合される；および (b) 以下の一般式の少なくとも 1 種のアミノフェノール；

【0 0 4 3】
【化 3 5】


$$\begin{array}{c} \text{(OH)}_c \\ | \\ \text{(R}^{37}\text{)}_a - \text{Ar} - \text{(NH}_2\text{)}_b \end{array}$$

【0044】ここで、R³⁷ は、約30個～約750個の脂肪族炭素原子含有し、そしてC₂～C₁₀ オレフィンのホモポリマーまたはインターポリマーから製造される実質的に飽和な炭化水素ベースの置換基であり； a、 bおよび c は、それぞれ独立して、1 から、Ar中に存在する芳香核の数の3倍までの整数であるが、但し、 a、 bおよび c の合計は、Arの満たされていない原子価を越えず；そしてArは、以下からなる群から選択された0個～3個の任意の置換基を有する芳香族部分である：低級アルキル、低級アルコキシル、ニトロ、ハロ、または2種またはそれ以上の該置換基の組合せ；



(11) 次式の亜鉛塩：

【0 0 4 5】
【化3 6】

【化36】

$$\left(\begin{array}{c} \text{R}^{43}\text{O} \\ \text{R}^{44}\text{O} \end{array} \right) \text{P}(=\text{S})(\text{S})_2 \text{Zn}$$

【0046】ここで、 R^{43} および R^{44} は、独立して、約3個～約20個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基である；

(12) 1 個の二重結合および 2 個～50 個の炭素原子を含有するオレフィンとイオウまたはハロゲン化イオウ錯体とを反応させることにより調製される硫化オレフィンであ

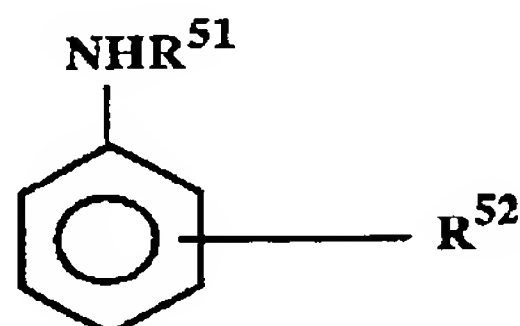
る硫化組成物；

(13) 少なくとも1種の粘度指数改良剤；および

(14) 次式の少なくとも1種の芳香族アミン：

【0047】

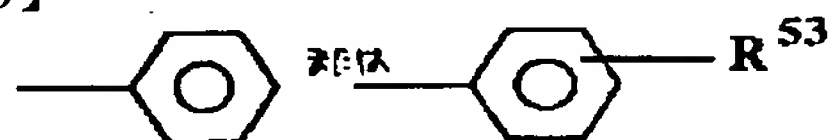
【化37】



【0048】ここで、 R^{51} は、

【0049】

【化38】



【0050】であり、そして R^{52} および R^{53} は、独立して、水素、または1個から約24個までの炭素原子を含有するアルキル基である；および必要に応じて、(E)以下の(1)、(2)、(3)および(4)からなる群から選択される少なくとも1種のオイル：

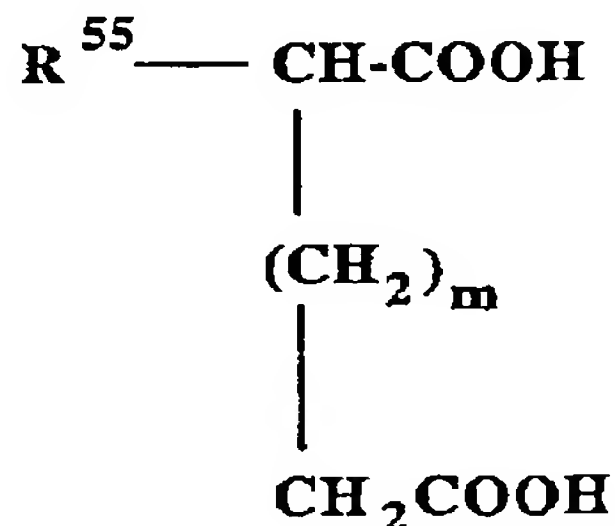
(1) 次式のモノカルボン酸、

$R^{54} \text{COOH}$

または次式のジカルボン酸と、

【0051】

【化39】



【0052】次式のアルコール

$R^{56}(\text{OH})_n$

との反応を包含する合成のエステル基油：ここで、 R^{54} は、約4個～約24個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり、 R^{55} は、水素、または約4個～約50個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり、 R^{56} は、1個～約24個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり、 m は、0～約6の整数であり、そして n は、1～約6の整数である；

(2) 鉱油；

(3) ポリ α -オレフィン；および

(4) 植物油。

【0053】1実施態様では、上記モノ不飽和脂肪特性は、オレイン酸残基による。

(11)

特開平7-157790

【0054】他の実施態様では、上記植物油トリグリセリドは、ひまわり油、サフラワー油、とうもろこし油、大豆油、なたね油、メドウフォーム油、または遺伝学的に変性したひまわり油、サフラワー油、とうもろこし油、大豆油、なたね油またはメドウフォーム油である。

【0055】さらに他の実施態様では、上記(B)のエステル交換は、アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ土類金属アルコキシドを含有する触媒の存在下にて、室温からいずれかの反応物または生成物の分解温度までの温度で行われる。

【0056】さらに他の実施態様では、上記流動点降下剤は、カルボキシ含有インターポリマーのエステルの低温改良特性により特徴づけられる混合エステルであり、該インターポリマーは、約0.05～約2の還元比粘度を有し、そして少なくとも2種のモノマーから誘導され、該モノマーの一方は、低分子量の脂肪族オレフィン、スチレンまたは置換スチレンであり、ここで、該置換基は、1個から約18個までの炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり、そして該モノマーの他方は、 α 、 β -不飽和脂肪族酸、その無水物またはエステルであり、該混合エステルは、滴定可能な酸性度を実質的に有さず、そして該混合エステルのカルボキシ基に由来の、以下の(A)、(B)および(C)の3個のペンダント極性基のそれぞれの少なくとも1個が、その重合体構造内に存在することにより、特徴づけられる：

(A) エステル基内に、少なくとも8個の脂肪族炭素原子を有する、比較的高分子量のカルボン酸エステル基、
(B) エステル基内に、7個以下の脂肪族炭素原子を有する、比較的低分子量のカルボン酸エステル基（ここで、該流動点降下剤の(A)：(B)のモル比は、(1～20)：1である）、および必要に応じて、
(C) 1個の第一級アミノ基または第二級アミノ基を有するアミノ化合物から誘導されるカルボニルアミノ基、ここで、該流動点降下剤の(A)：(B)：(C)のモル比は、(50～100)：(5～50)：(0.1～15)である。

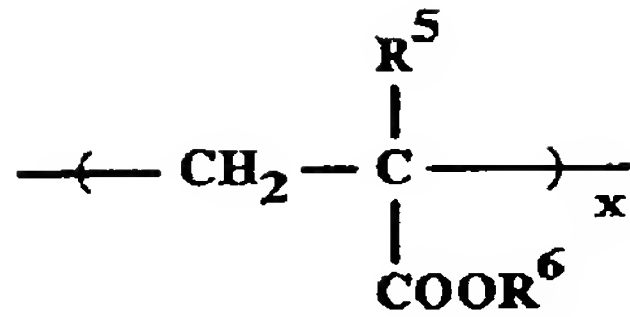
【0057】さらに他の実施態様では、上記(A)の比較的高分子量のカルボン酸エステル基は、8個～24個の脂肪族炭素原子を有し、上記(B)の比較的低分子量のカルボン酸エステル基は、3個～5個の炭素原子を有し、そして上記(C)のカルボニルアミノ基は、第一級アミノアルキル置換第三級アミンから誘導される。

【0058】さらに他の実施態様では、上記カルボキシ含有インターポリマーは、1モル割合のスチレンと、1モル割合の無水マレイン酸と、約0.3モル割合より少ないビニルモノマーとの三元共重合体である。

【0059】さらに他の実施態様では、上記窒素含有エステルの上記低分子量の脂肪族オレフィンは、エチレン、プロピレンおよびイソブテンからなる群から選択される。さらに他の実施態様では、上記流動点降下剤は、次式のアクリル酸エステル重合体である：

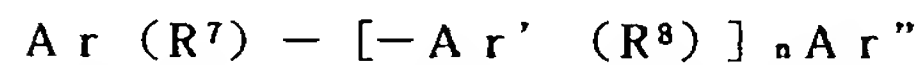
【0060】

【化40】



【0061】ここで、R⁵は、水素、または1個～約4個の炭素原子を含有する低級アルキル基であり、R⁶は、約4個～約24個の炭素原子を含有するアルキル基、シクロアルキル基または芳香族基の混合物であり、そしてxは、該アクリル酸エステル重合体に、約5000～約1,000,000の重量平均分子量(Mw)を与える整数である。

【0062】さらに他の実施態様では、上記流動点降下剤は、以下の一般構造式を有する化合物の混合物である：

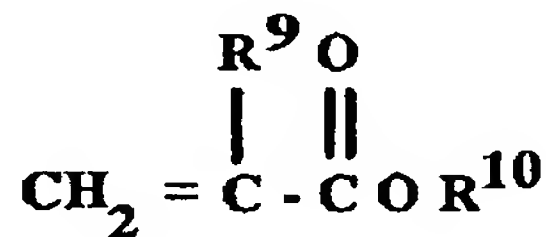


ここで、Ar、Ar' およびAr'' は、独立して、1個～3個の芳香環を含有する芳香族部分であり、該混合物は化合物を包含し、該部分は、置換基を有さずに存在しているか、1個の置換基、2個の置換基または3個の置換基と共に存在しており、R⁷およびR⁸は、独立して、約1個～100個の炭素原子を含有するアルキレンであり、そしてnは、0～1000である。

【0063】さらに他の実施態様では、上記流動点降下剤は、次式のアクリル酸エステルモノマーと窒素含有モノマーとを、該アクリル酸エステルモノマーの各モルに対し、該窒素含有モノマー0.001～1.0モルの割合で重合させることにより調製される窒素含有重合体である：

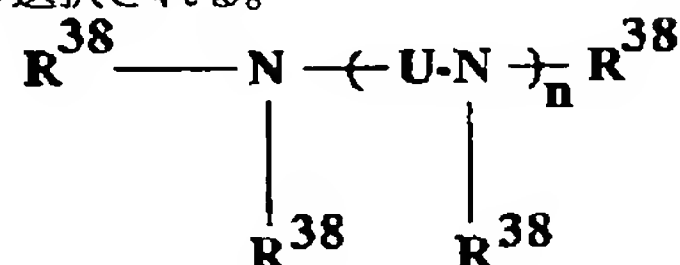
【0064】

【化41】



【0065】ここで、R⁹は、水素、または1個～約4個の炭素原子を含有するアルキル基であり、そしてR¹⁰は、4個～約24個の炭素原子を含有するアルキル基、シクロアルキル基または芳香族基である。

【0066】さらに他の実施態様では、上記窒素含有モノマーは、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、メタクリル酸2-N-モルホリノエチル、メタクリル酸N,N-ジメチルアミノエチルおよびメタクリル酸N,N-ジメチルアミノプロピルからなる群から選択される。



【0067】さらに他の実施態様では、上記(D)(8)において、金属オーバーベース化組成物は、以下の(a)、(b)および(c)からなる群から選択される：

(a)アルキルフェノールの反応により誘導され、必要に応じて、ホルムアルデヒドまたは硫化剤またはそれらの混合物と反応した金属オーバーベース化フェネートであって、ここで、該アルキル基は、少なくとも6個の脂肪族炭素原子を有する；

(b)アルキル化アリールスルホン酸から誘導される金属オーバーベース化スルホン酸塩であって、ここで、該アルキル基は、少なくとも15個の脂肪族炭素原子を有する；および

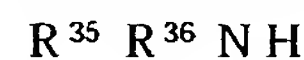
(c)少なくとも8個の脂肪族炭素原子を有する脂肪酸から誘導される金属オーバーベース化カルボン酸塩である；

ここで、(a)、(b)および(c)の金属は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属である。

【0068】さらに他の実施態様では、上記金属オーバーベース化組成物は、ホウ酸塩化剤で処理される。

【0069】さらに他の実施態様では、上記(D)(9)において、カルボン酸分散剤組成物は、炭化水素置換コハク酸生成化合物と、該酸生成化合物1当量あたり、少なくとも約1/2当量の有機ヒドロキシ化合物、または窒素原子に結合した少なくとも1個の水素を含有するアミン、または該ヒドロキシ化合物とアミンとの混合物との反応を包含し、ここで、該コハク酸生成化合物は、上記置換基中に、平均して、少なくとも約50個の脂肪族炭素原子を含有し、そしてコハク酸、その無水物、エステルおよびハロゲン化物からなる群から選択される。

【0070】さらに他の実施態様では、上記(D)(9)において、コハク酸生成化合物と反応した上記アミンは、次式により特徴づけられる：



ここで、R³⁵ およびR³⁶ は、それぞれ独立して、水素、または炭化水素基、アミノ置換炭化水素基、ヒドロキシ置換炭化水素基、アルコキシ置換炭化水素基、アミノ基、カルバミル基、チオカルバミル基、グアニル基およびアシルイミドイル基であるが、但し、R³⁵ およびR³⁶ の1個だけが水素であり得る。

【0071】さらに他の実施態様では、上記(D)(10)(a)において、アミノ化合物は、以下の一般式のアルキレンポリアミンである：

【0072】

【化42】

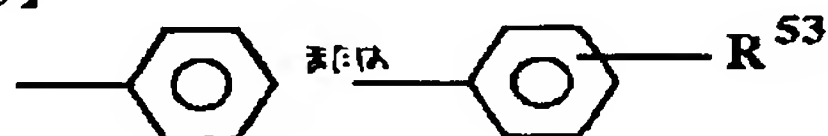
式 IX

【0073】ここで、Uは、2個～10個の炭素原子を有するアルキレン基であり、各R³⁸は、独立して、水素原子、低級アルキル基または低級ヒドロキシアルキル基であるが、但し、少なくとも1個のR³⁸は水素原子であり、そしてnは、1～10であり、そして上記アシル化剤は、少なくとも約30個の炭素原子を有する脂肪族ヒドロカルビル置換基を含有するモノカルボン酸またはポリカルボン酸、またはそれらの反応成分等価物である。

【0074】さらに他の実施態様では、(D) (14)において、R⁵¹は、

【0075】

【化43】



【0076】であり、そしてR⁵² およびR⁵³ は、4個～18個の炭素原子を含有するアルキル基である。

【0077】さらに他の実施態様では、(D) (14)において、R⁵² およびR⁵³ はノニル基である

【0078】。

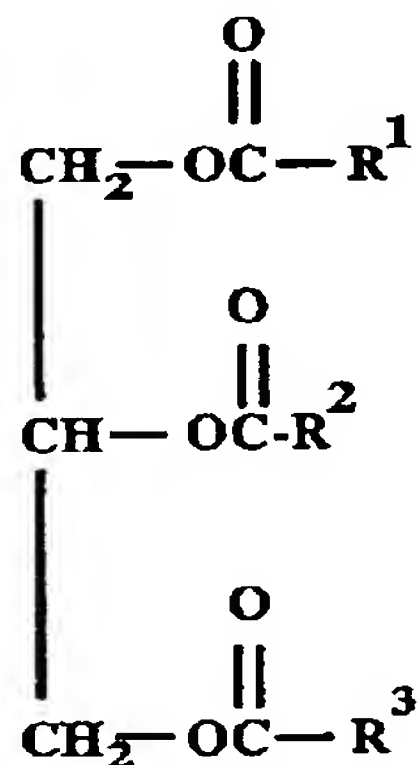
【発明の構成】

(A)トリグリセリド油

本発明を実施する際に、次式の天然油または合成油であるトリグリセリド油が使用される：

【0079】

【化44】



【0080】ここで、R¹、R² およびR³ は、少なくとも60パーセントのモノ不飽和特性を有し、約6個～約24個の炭素原子を含有する脂肪族ヒドロカルビル基である。ここで用いられる「ヒドロカルビル基」との用語は、分子の残部に直接結合した炭素原子を有する基を示す。これらの脂肪族ヒドロカルビル基としては、以下が挙げられる。

【0081】(1)脂肪族炭化水素基；すなわち、アルキル基（例えば、ヘプチル、ノニル、ウンデシル、トリデシル、ヘプタデシル）；1個の二重結合を含有するアルケニル基（例えば、ヘプテニル、ノネニル、ウンデセニル、トリデセニル、ヘプタデセニル、ヘンエイコセニ

ル）；2個または3個の二重結合を含有するアルケニル基（例えば、8,11-ヘプタデカジエニルおよび8,11,14-ヘプタデカトリエニル）。これらの全ての異性体は包含されるが、直鎖基が好ましい。

【0082】(2)置換された脂肪族炭化水素基；すなわち、本発明の文脈内では、基の炭化水素的な性質を主として変えない非炭化水素置換基を含有する基。適当な置換基は当業者に公知である；例えば、ヒドロキシ、カルボアルコキシ（特に、低級カルボアルコキシ）およびアルコキシ（特に、低級アルコキシ）があり、「低級の」との用語は、7個以下の炭素原子を含有する基を示す。

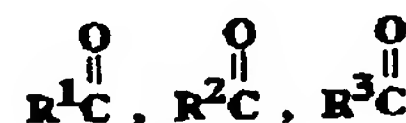
【0083】(3)ヘテロ基、すなわち、本発明の文脈内では、主として脂肪族炭化水素的な性質を有しながら、環または鎖の中に存在する炭素以外の原子を有するが、その他は脂肪族炭素原子で構成されている基である。適当なヘテロ原子は当業者に明らかであり、例えば、酸素、窒素およびイオウを包含する。

【0084】天然に生じるトリグリセリドには、植物油トリグリセリドがある。合成のトリグリセリドには、グリセロール1モルと、脂肪酸または脂肪酸混合物3モルとの反応により形成されるものがある。植物油トリグリセリドが好ましい。好ましい実施態様においては、上記植物油トリグリセリドは、少なくとも1種の直鎖脂肪酸とグリセロールとのエステルであり、ここで、この脂肪酸は、約8個～約22個の炭素原子を含有する。

【0085】トリグリセリド油の原料にかかわらず、脂肪酸部分は、このトリグリセリドが、少なくとも60パーセント、好ましくは少なくとも70パーセント、最も好ましくは少なくとも80パーセントのモノ不飽和特性を有するようなものである。通常のはまわり油は、25～30パーセントのオレイン酸含量を有する。はまわりの種を遺伝的に変性することにより、はまわり油が得られ、ここで、そのオレイン酸含量は、約60パーセントから約90パーセントまでである。例えば、オレイン酸部分だけから構成されるトリグリセリドは、100%のオレイン酸含量を有し、結果的に、100%のモノ不飽和含量を有する。このトリグリセリドが、オレイン酸70%、ステアリン酸10%、パルミチン酸5%、リノール酸7%およびヘキサデカン酸8%の酸部分から構成されるなら、その不飽和含量は78%である。この不飽和特性は、オレイル基から誘導されること、すなわち、

【0086】

【化45】



【0087】がオレイン酸残基であることもまた好ましい。好ましいトリグリセリド油は、高オレイン酸（少なくとも60パーセント）トリグリセリド油である。本発明で使用される典型的な高オレイン酸植物油には、高オレイン酸サフラワー油、高オレイン酸とうもろこし油、高

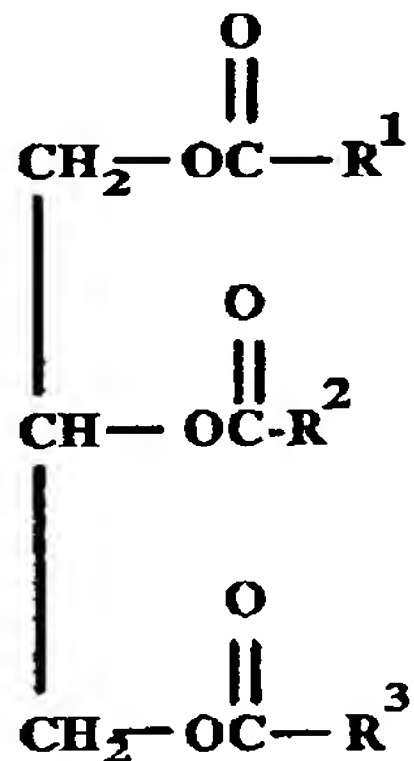
オレイン酸なたね油、高オレイン酸ひまわり油、高オレイン酸大豆油、高オレイン酸綿実油および高オレイン酸パーム油がある。好ましい高オレイン酸植物油は、Helianthus種から得られる高オレイン酸ひまわり油である。この製品は、SV0 Enterprises (イーストレイク、オハイオ) からSunyl (登録商標) 高オレイン酸ひまわり油として入手できる。Sunyl 80は、高オレイン酸トリグリセリドであって、その酸部分は、80パーセントのオレイン酸を含有する。他の好ましい高オレイン酸植物油には、Brassica campestrisまたはBrassica napus (これらもまた、SV0 Enterprisesから、RS (登録商標) 高オレイン酸なたね油として入手できる) から得た高オレイン酸なたね油がある。RS80は、その酸部分が80パーセントのオレイン酸を含有するなたね油を示す。

【0088】(B)エステル交換したエステル

エステル交換したエステルは、動物脂肪または植物油を含有する天然油とアルコールとを反応させることによって形成される。これらの天然油は、次式のトリグリセリドである：

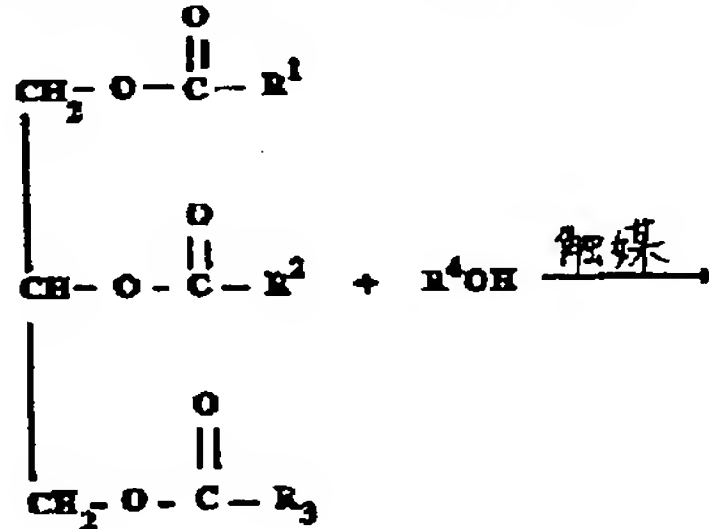
【0089】

【化46】



【0090】ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は、成分(A)について定義したものと同一である。

【0091】使用できる動物脂肪には、牛脂油およびメンヘーデン油がある。有用な植物油には、ひまわり油、



【0096】エステル交換は平衡反応である。この平衡を右に移動させるためには、大過剰のアルコールを使用するか、形成されるグリセロールを除去する必要がある。

綿実油、サフラワー油、とうもろこし油、大豆油、なたね油、メドウフォーム油、またはモノ不飽和含量が標準値よりも高くなるように遺伝学的に変性した、成分(A)の範囲内の先に述べた植物油のいずれかがある。

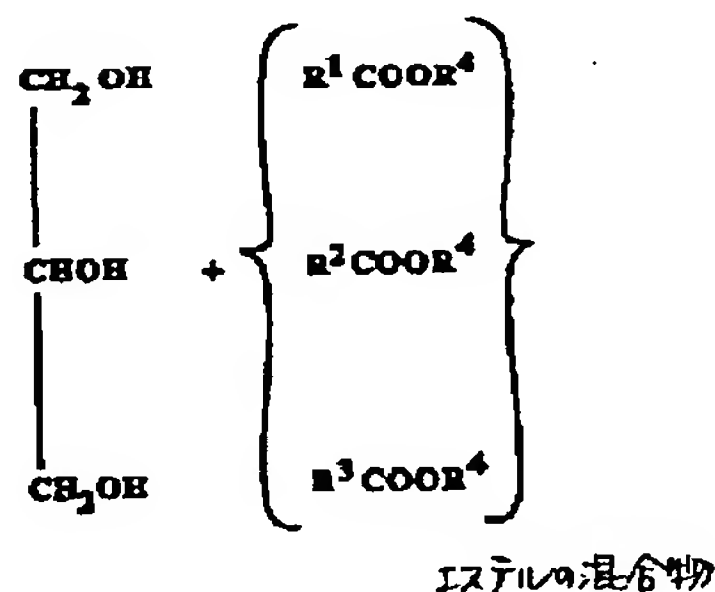
【0092】このエステル交換したエステルを形成する際に使用されるアルコールには、式 R^4OH のアルコールがあり、ここで、 R^4 は、1個〜約24個、好ましくは1個〜約10個、さらに好ましくは約1個〜約6個の炭素原子を含有する脂肪族基、または、6個〜約50個の炭素原子を含有する芳香族基または置換芳香族基である。この R^4 は、直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和であり得る。アルコールの例証的であって完全ではないリストには、以下がある：メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコールおよび異性体のブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、ペンタデシルおよびオクタデシルアルコール。好ましくは、このアルコールはメチルアルコールである。

【0093】このエステル交換は、1モルのトリグリセリドあたり少なくとも3モルの R^4OH を混合することにより、起こる。触媒が用いられるとき、それは、1個から6個までの炭素原子を含有するアルカリ金属またはアルカリ土類金属アルコキシドを含む。好ましい触媒には、ナトリウムまたはカリウムメトキシド、カルシウムまたはマグネシウムメトキシド、ナトリウム、カリウム、カルシウムまたはマグネシウムのエトキシド、およびナトリウム、カリウム、カルシウムまたはマグネシウムの異性体プロポキシドがある。最も好ましい触媒は、ナトリウムメトキシドである。

【0094】このエステル交換は、室温から、いずれかの反応成分または生成物の分解温度までの温度で起こる。通常、その温度の上限は、 150°C 以下であり、好ましくは、 120°C 以下である。このエステル交換では、以下の反応に従って、混合エステルが得られる：

【0095】

【化47】



る。過剰のアルコールを用いるとき、このエステル交換反応が一旦完結すると、この過剰のアルコールは蒸留により除去される。

【0097】以下の実施例は、本発明のエステル交換した生成物の調製を例示する。他に指示がなければ、全ての部およびパーセントは、重量基準である。

【0098】＜実施例B-1＞12リットルの4ツ口フラスコに、高オレイン酸（80%）なたね油7056部（8モル）、無水メチルアルコール1280部（40モル）およびナトリウムメトキシド70.5部（1.30モル）を充填する。これらの内容物を、73℃の還流温度まで加熱し、そしてこの温度で3時間保持し、そして85%リン酸76部（0.65モル）を、0.4時間で一滴ずつ加えて、この触媒を中和する。次いで、1時間あたり0.2立方フィートで窒素を吹き込みつつ、その後、30mmHgの真空で、100℃まで加熱することにより、過剰のメチルアルコールを除去する。これらの内容物を濾過すると、高オレイン酸なたね油のエステル交換したメチルエステル6952部が得られる。

【0099】＜実施例B-2＞高オレイン酸なたね油を、高オレイン酸（80%）ひまわり油で置き換えて、高オレイン酸ひまわり油のエステル交換したメチルエステルを得ること以外は、実施例B-1の方法に本質的に従う。

【0100】＜実施例B-3＞5リットルの4ツ口フラスコに、イソプロピルアルコール759部（12.5モル）を充填する。室温に保って、元素ナトリウム5.75部（0.25モル）をゆっくりと加える。全てのナトリウムが反応すると、高オレイン酸（80%）ひまわり油2205部（2.5モル）を加える。これらの内容物を85℃まで加熱し、4時間保持し、続いて、この触媒を85%リン酸9.67部（0.083モル）で中和する。これらの内容物を、27mmHgで120℃までストリップングして、高オレイン酸ひまわり油のエステル交換したイソプロピルエステル2350部を得る。

【0101】＜実施例B-4＞無水エチルアルコール690部（15モル）と金属ナトリウム6.9部（0.3モル）とを反応させ、続いて、高オレイン酸（80%）ひまわり油2646部（3.0モル）を加えることにより、触媒を製造すること以外は、実施例B-3の方法に本質的に従う。この触媒を85%リン酸11.6部（0.10モル）で中和する。得られた生成物は、高オレイン酸ひまわり油のエステル交換したエチルエステルである。

【0102】＜実施例B-5＞n-プロピルアルコール910部（15モル）と金属ナトリウム6.9部（0.3モル）とを反応させることにより、触媒を製造すること以外は、実施例B-4の方法に本質的に従う。得られた生成物は、高オレイン酸ひまわり油のエステル交換したn-プロピルエステルである。

【0103】＜実施例B-6＞n-ブチルアルコール1114.5部（15モル）と金属ナトリウム6.9部（0.3モル）とを反応させることにより、触媒を製造すること以外は、実施例B-4の方法に従う。得られた生成物は、高オレイン酸ひまわり油のエステル交換したn-ブチルエステルである。

【0104】＜実施例B-7＞n-ヘキシルアルコール1300

部（12.5モル）と金属ナトリウム5.75部（0.25モル）とを反応させ、続いて、高オレイン酸（80%）ひまわり油2205部（2.5モル）を加えることにより、触媒を製造すること以外は、実施例B-3の方法に本質的に従う。この触媒を、85%リン酸9.7部（0.083モル）で中和する。得られた生成物は、高オレイン酸ひまわり油のエステル交換したn-ヘキシルエステルである。

【0105】＜実施例B-8＞実施例B-3で調製した触媒を使用して、サフラワー油をイソプロピルアルコールでエステル交換して、サフラワー油のエステル交換したイソプロピルエステルを得る。

【0106】＜実施例B-9＞実施例B-4で調製した触媒を使用して、綿実油をエチルアルコールでエステル交換して、綿実油のエステル交換したエチルエステルを得る。

【0107】＜実施例B-10＞実施例B-6で調製した触媒を使用して、とうもろこし油をn-ブチルアルコールでエステル交換して、とうもろこし油のエステル交換したn-ブチルエステルを得る。

【0108】＜実施例B-11＞綿実油に代えて、牛脂油を使用すること以外は、実施例B-9の方法に本質的に従う。得られた生成物は、牛脂油のエステル交換したエチルエステルである。

【0109】＜実施例B-12＞とうもろこし油に代えて、メンヘーデン油を使用すること以外は、実施例B-10の方法に本質的に従う。得られた生成物は、メンヘーデン油のエステル交換したn-ブチルエステルである。

【0110】＜実施例B-13＞高オレイン酸なたね油に代えて、なたね油を使用すること以外は、実施例B-1の方法に本質的に従う。得られた生成物は、なたね油のエステル交換したメチルエステルである。

【0111】＜実施例B-14＞高オレイン酸なたね油に代えて、大豆油を使用すること以外は、実施例B-1の方法に本質的に従う。得られた生成物は、大豆油のエステル交換したメチルエステルである。

【0112】(C)流動点降下剤

高モノ不飽和植物油と組み合わせてエステル交換したエステルを用いることの欠点には、低温（-10℃より低い温度）でのオイルの凝固に伴う問題点がある。この問題点は、蜂蜜または糖蜜の低温での硬直に類似した、このエステル交換したエステルおよび高モノ不飽和植物油の低温での自然な硬直から生じる。この混合物の「流動」または「流れ」を維持するために、このオイルには、流動点降下剤が加えられる。

【0113】本発明で有用な流動点降下剤(PPD)には、カルボキシ含有インターポリマー（ここでは、カルボキシ基の多くはエステル化されており、残りのカルボキシ基が、もし存在するならば、それはアミノ化合物との反応により中和されている）、アクリル酸エステル重合体、窒素含有アクリル酸エステル重合体、およびメチレンが結合した芳香族化合物がある。

【0114】＜カルボキシ含有インターポリマー＞このPPDは、カルボキシ含有インターポリマーの低温改良特性により特徴づけられる混合エステルであり、該インターポリマーは、約0.05～約2の還元比粘度を有し、そして少なくとも2種のモノマーから誘導され、該モノマーの一方が、低分子量の脂肪族オレフィン、スチレンまたは置換スチレンである。該置換基は、1個から約18個までの炭素原子を含有するヒドロカルビル基であり、そして該モノマーの他方は、 α 、 β -不飽和脂肪族酸、その無水物またはエステルであり、該エステルは、滴定可能な酸性度を実質的に有さず（すなわち、少なくとも90%がエステル化されており）、そしてその重合体構造内に、以下の(A)、(B)、および必要に応じて(C)のペンダント極性基が存在することにより特徴づけられる：(A)エステル基内に、少なくとも8個（好ましくは8個～24個）の脂肪族炭素原子を有する、比較的高分子量のカルボン酸エステル基、(B)エステル基内に、7個以下（好ましくは3個～5個）の脂肪族炭素原子を有する、比較的低分子量のカルボン酸エステル基、および必要に応じて、(C)1個の第一級アミノ基または第二級アミノ基を有するアミノ化合物（好ましくは第一級アミノアルキル置換第三級アミン）から誘導されるカルボニルアミノ基であって、ここで、(A)：(B)のモル比は、(1～20)：1、好ましくは、(1～10)：1であり、ここで、(A)：(B)：(C)のモル比は、(50～100)：(5～50)：(0.1～15)、好ましくは(70～85)：(15～30)：(3～4)である。

【0115】このエステルの必須要素には、このエステルが混合エステル、すなわち、高分子量エステル基および低分子量エステル基の両方が、特に上で述べた比で共に存在しているエステルがある。このような共存は、粘度改良特性の見地から、およびこのエステルが添加剤として用いられる潤滑組成物に対する濃厚化効果の見地から、混合エステルの粘度特性にとって重要である。

【0116】このエステル基の大きさに関して、エステル基は次式により表されること、
 $-C(O)(OR)$

およびエステル基中の炭素原子数は、カルボニル基の炭素原子と、エステル基、すなわち(OR)基の炭素原子とを合わせた合計数であることが指摘されている。

【0117】このエステルの任意の要素は、特定のアミノ化合物、すなわち、その中に第一級アミノ基または第二級アミノ基および少なくとも1個の1官能性アミノ基を有する化合物から誘導されるアミノ基が存在することである。このようなアミノ基は、上で述べた割合でこの混合エステル中に存在するとき、潤滑剤組成物および潤滑剤組成物用の添加剤濃縮物中でのこのようなエステルの分散性を高める。

【0118】この混合エステルのさらに他の必須要素は、カルボキシ含有インターポリマーの非エステル化カルボキシ基を、任意のアミノ含有基に転換することによ

る中和の程度に関連した、エステル化の程度である。便宜上、高分子量エステル基と、低分子量エステル基と、アミノ基との相対割合は、それぞれ、(50～100)：

(5～50)：(0.1～15)のモル比によって表される。

好ましい比は、(70～85)：(15～30)：(3～4)である。カルボニルアミノ基として記述されている結合は、イミド、アミドまたはアミジンであり得、このような結合が本発明で考慮される限り、「カルボニルアミノ」との用語は、発明の概念を規定する目的上で有用な、便利で一般的な表現であると考えられることに注目すべきである。本発明の特に有利な実施態様では、このような結合は、イミドまたは主としてイミドである。

【0119】この混合エステルのさらに他の重要な要素は、このカルボキシ含有インターポリマーの分子量である。便宜上、この分子量は、このインターポリマーの「還元比粘度」によって表され、これは、重合体物質の分子サイズを表す広く認識された手段である。ここで用いられるように、この還元比粘度(RSVと略される)は、次式に従って得られる値である：

【0120】

【数1】

$$RSV = \frac{\text{相対粘度} - 1}{\text{濃度}}$$

【0121】ここで、この相対粘度は、30℃±0.02℃にて、インターポリマー1グラムのアセトン10 ml溶液の粘度と、アセトンの粘度とを、希釈粘度計によって測定することにより決定される。上の式による計算のために、濃度は、アセトン100mlあたり、インターポリマー0.4グラムに調整される。還元比粘度（これはまた、比粘度として知られている）、およびそれとインターポリマーの平均分子量との関係のさらに詳細な論述は、Paul J. FloryのPrinciples of Polymer Chemistry (1953年版)のp.308以降に記載されている。

【0122】この混合エステルでは、約0.05～約2の還元比粘度を有するインターポリマーが考慮されるものの、好ましいインターポリマーは、約0.1～約1の還元比粘度を有するものである。大抵の場合、約0.1～約0.8の還元比粘度を有するインターポリマーは、特に好ましい。

【0123】有用性を見地から、および、商業上の理由および経済的な理由から、高分子量エステル基が8個～24個の脂肪族炭素原子を有し、低分子量エステル基が3個～5個の炭素原子を有し、そしてカルボニルアミノ基が第一級アミノアルキル置換第三級アミン（特に、複素環式アミン）から誘導されるエステルが好ましい。高分子量カルボン酸エステル基、すなわち、エステル基（すなわち、 $-C(O)(OR)$ ）の(OR)基の特定の例には、ヘプチルオキシ、イソオクチルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、トリデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペ

ンタデシルオキシ、オクタデシルオキシ、エイコシルオキシ、トリコシルオキシ、テトラコシルオキシなどが包含される。低分子量基の特定の例には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、*n*-ブチルオキシ、*sec*-ブチルオキシ、イソブチルオキシ、*n*-ペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、*n*-ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、キシロペンチルオキシ、2-メチルブチル-1-オキシ、2,3-ジメチルブチル-1-オキシなどが包含される。大ていの場合には、適当なサイズのアルコキシ基は、好ましい高分子量エステル基および低分子量エステル基を含有する。このようなエステル基中には、極性置換基が存在していてもよい。極性置換基の例には、クロロ、プロモ、エーテル、ニトロなどがある。

【0124】カルボニルアミノ基の例には、1個の第一級アミノ基または第二級アミノ基および少なくとも1個の1官能性アミノ基（例えば、第三級アミノ基または複素環式アミノ基）を有するアミノ化合物から誘導したものが包含される。このような化合物は、それゆえ、第三級アミノ置換された第一級アミンまたは第二級アミン、または他の置換された第一級アミンまたは第二級アミンであり得、ここで、この置換基は、ピロール、ピリドン、カプロラクタム、オキサゾリドン、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、ピラゾリン、イミダゾール、イミダゾリン、チアジン、オキサジン、ジアジン、オキシカルバミル、チオカルバミル、ウラシル、ヒダントイン、チオヒダントイン、グアニジン、尿素、スルホンアミド、ホスホロアミド、フェノチアジン、アミジンなどから誘導される。

【0125】このようなアミノ化合物の例には、ジメチルアミノ-エチルアミン、ジブチルアミノ-エチルアミン、3-ジメチルアミノ-1-プロピルアミン、4-メチルエチルアミノ-1-ブチルアミン、ピリジル-エチルアミン、*N*-モルホリノ-エチルアミン、テトラヒドロピリジル-エチルアミン、ビス-（ジメチルアミノ）プロピルアミン、ビス-（ジエチルアミノ）エチルアミン、*N,N*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミン、ピペリジル-エチルアミン、1-アミノエチルピラゾール、1-（メチルアミノ）ピラゾリン、1-メチル-4-アミノオクチルピラゾール、1-アミノブチルイミダゾール、4-アミノエチルチアゾール、2-アミノエチルピリジン、*o*-アミノ-エチル-*N,N*-ジメチルベンゼンスルファミド、*N*-アミノエチルフェノチアジン、*N*-アミノエチルアセトアミジン、1-アミノフェニル-2-アミノエチルピリジン、*N*-メチル-*N*-アミノエチル-*S*-エチル-ジチオカーバメートなどが包含される。好ましいアミノ化合物には、*N*-アミノアルキル置換モルホリン（例えば、アミノプロピルモルホリン）が挙げられる。

【0126】大ていの場合、このアミノ化合物は、1個だけの第一級アミノ基または第二級アミノ基（好ましく

は、少なくとも1個の第三級アミノ基）を含有する。この第三級アミノ基は、好ましくは、複素環式アミノ基である。ある場合には、アミノ化合物は、約6個までのアミノ基を含有し得るものの、大ていの場合には、1個の第一級アミノ基、および1個または2個の第三級アミノ基を含有する。このアミノ化合物は、芳香族アミンまたは脂肪族アミンであり得、好ましくは、複素環式アミン（例えば、アミノ-アルキル置換モルホリン、ピペラジン、ピリジン、ベンゾピロール、キノリン、ピロールなど）である。これらは、通常、4個〜約30個の炭素原子、好ましくは4個〜約12個の炭素原子を有するアミンである。極性置換基も同様に、このポリアミン中に存在し得る。

【0127】このカルボキシ含有インターポリマーは、好ましくは少なくとも2種のモノマーから誘導される。このカルボキシ含有インターポリマーには、主として、 α 、 β -不飽和酸（例えば、マレイン酸またはイタコン酸）またはその無水物（例えば、無水マレイン酸または無水イタコン酸）またはエステルと、オレフィン（芳香族または脂肪族）（例えば、低分子量の脂肪族オレフィン（例えば、エチレン、プロピレン、イソブテン）またはスチレン、または置換スチレン（ここで、この置換基は、1個から約18個までの炭素原子を含有するヒドロカルビル基である））とのインターポリマーが挙げられる。スチレン-無水マレイン酸インターポリマーは、特に有用である。これらは、等モル量のスチレンおよび無水マレイン酸を、1種またはそれ以上の他のインターポリマー化可能な共単量体と共にまたは該共単量体なしで、重合させることにより得られる。スチレンの代わりに、脂肪族オレフィン（例えば、エチレン、プロピレンまたはイソブテン）を用いてもよい。無水マレイン酸に代えて、アクリル酸またはメタクリル酸またはそれらのエステルを用いてもよい。このようなインターポリマーは、当該技術分野で周知であり、ここで詳細に記述する必要はない。インターポリマー化可能な共単量体が考慮される場合、それは、比較的少量割合で、すなわち、オレフィン（例えば、スチレン）または α 、 β -不飽和酸またはその無水物（例えば、無水マレイン酸）のいずれか1モルあたり、約0.3モルより少ない量、通常、約0.15モルより少ない量で存在するべきである。スチレンと無水マレイン酸とをインターポリマー化する種々の方法は、当該技術分野で周知であり、ここで詳細に論じる必要はない。このインターポリマー化可能な共単量体を例示すると、ビニルモノマー（例えば、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、塩化ビニル、イソブテンなど）が挙げられる。好ましい実施態様においては、上記カルボキシ含有インターポリマーは、1モル割合のスチレン、1モル割合の無水マレイン酸、および約0.3モル割合より少ない

ビニルモノマーの三元共重合体である。

【0128】この混合エステルの窒素含有エステルは、最も好都合には、まず、このカルボキシ含有インターポリマーを、比較的高分子量のアルコールおよび比較的低分子量のアルコールで100%エステル化することにより調製される。この任意の(C)が使用されるとき、この高分子量アルコールおよび低分子量アルコールは、このインターポリマーの少なくとも約50%であって約98%以下のカルボキシ基をエステル基に転換するために使用され、次いで、残りのカルボキシ基は、上記のようなアミノ化合物で中和される。適当な量の2個のアルコール基をインターポリマー中に取り込むために、この方法で用いられる高分子量アルコールと低分子量アルコールとの比は、モルベースで、約2:1~約9:1の範囲内とされるべきである。大ていの場合には、この比は、約2.5:1~約5:1である。この方法では、1種より多い高分子量アルコールまたは低分子量アルコールが用いられ得る。市販のアルコール混合物（例えば、いわゆるオキソアルコール；これは、例えば、8個~約24個の炭素原子を有するアルコール混合物から構成される）もまた用いられ得る。特に有用なクラスのアルコールには、市販のアルコールまたはアルコール混合物があり、これには、デシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ペンタデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、ヘプタデシルアルコールおよびオクタデシルアルコールが包含される。この方法で有用な他のアルコールの例には、エステル化の際に、上で例示のエステル基を生じるアルコールがある。

【0129】エステル化の程度は、上記のように、インターポリマーのカルボキシ基のエステル基への転換比率が約50%~約98%の範囲であり得る。好ましい実施態様では、エステル化の程度は約75%~約95%の範囲である。

【0130】このエステル化は、エステル化を行うのに典型的な条件下にて、カルボキシ含有インターポリマーおよびアルコールを単に加熱することにより行われ得る。このような条件には、通常、例えば、少なくとも約80℃の温度、好ましくは約150℃~約350℃の温度（但し、この温度は、この反応混合物の分解点より低い温度である）、および反応の進行に伴うエステル化での水の除去が含まれる。このような条件には、必要に応じて、エステル化を促進するための過剰のアルコール反応成分の使用、溶媒または希釈剤（例えば、鉱油、トルエン、ベンゼン、キシレンなど）およびエステル化触媒（例えば、トルエンスルホン酸、硫酸、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素-トリエチルアミン、塩酸、硫酸アンモニウム、リン酸、ナトリウムメトキシドなど）の使用が含まれ得る。これらの条件およびそれらの変更は、当該技術分野で周知である。

【0131】エステル化を行う特に望ましい方法には、まず、カルボキシ含有インターポリマーと、比較的高分子量のアルコールとを反応させること、次いで、部分的にエステル化したインターポリマーと、比較的低分子量のアルコールとを反応させることが包含される。この方法の別方法には、比較的高分子量のアルコールを用いてエステル化を開始することが包含され、このようなエステル化が完結する前に、混合エステル化を達成するために、この反応塊に、比較的低分子量のアルコールが導入される。いずれにしても、2段階エステル化方法によって、このカルボキシ含有インターポリマーは、まず、そのカルボキシ基の約50%~約75%をエステル基に転換するために、比較的高分子量のアルコールでエステル化され、次いで、比較的低分子量のアルコールでエステル化されて、最終的に所望程度のエステル化が達成され、その結果、格別に有益な粘度特性を有する生成物が得られる。

【0132】このエステル化したインターポリマーは、必要に応じて、このインターポリマーの実質的に全てのエステル化されていないカルボキシ基を中和するために、一定量で、アミノ化合物で処理され得る。この中和は、好ましくは、少なくとも約80℃の温度、しばしば、約120℃~約300℃の温度で行われるが、但し、この温度は、この反応塊の分解点を越えない。大ていの場合には、この中和温度は、約150℃と250℃との間である。中和を実質的に確実に完結させるために、化学量論量よりわずかに過剰のアミノ化合物が、しばしば望ましい。すなわち、インターポリマー中に最初に存在するカルボキシ基の約2%以下が、中和されていないまま残る。

【0133】以下の実施例は、本発明の混合エステルの調製を例示する。他に指示がなければ、全ての部およびパーセントは、重量基準である。

【0134】＜実施例(C-1)＞スチレン（16.3重量部）と無水マレイン酸（12.9部）とのベンゼン-トルエン溶液（270部；ベンゼン：トルエンの重量比は、66.5:33.5である）を調製し、この溶液を、窒素雰囲気にて86℃で8時間にわたり、触媒溶液（これは、70%過酸化ベンゾイル（0.42部）を同様のベンゼン-トルエン混合物（2.7部）に溶解させることにより調製した）に接触させることにより、スチレン-マレイン酸インターポリマーを得る。得られた生成物は、溶媒混合物中のインターポリマーの濃厚スラリーである。溶媒混合物を、150℃で、次いで150℃/200 mmHgで留去しつつ、このスラリーに、鉱油（141部）を加える。ストリップングした鉱油-インターポリマースラリー（このインターポリマーは、0.72の還元比粘度を有する）209部に、トルエン（25.2部）、n-ブチルアルコール（4.8部）、12個~18個の炭素原子を有する第一級アルコールから本質的になる市販のアルコール（56.6部）および8個~10個の炭素原子を有する第一級アルコールからなる市販のアルコール

(10部)を加え、得られた混合物に、96%硫酸(2.3部)を加える。この混合物を、次いで、150℃～160℃で20時間加熱し、その後、水を留去する。追加量の硫酸(0.18部)と共に追加量のn-ブチルアルコール(3部)を加え、この重合体のカルボキシ基の95%がエステル化されるまで、このエステル化を続ける。このエステル化したインターポリマーに、次いで、アミノプロピルモルホリン(3.71部；残留している遊離カルボキシ基を中和するのに必要な化学量論量の10%過剰量)を加え、得られた混合物を、150℃～160℃/10 mmHgまで加熱して、トルエンおよび他の全ての揮発性成分を留去する。このストリッピングした生成物を、追加量の鉱油(12部)と混合し、濾過する。この濾液は、0.16～0.17%の窒素含量を有する窒素含有混合エステルの鉱油溶液である。

【0135】<実施例(C-2)>2段階でエステル化を行い、第1段階は、8個～18個の炭素原子を有する市販のアルコールによるスチレン-マレイン酸インターポリマーのエステル化であり、第2段階は、n-ブチルアルコールによるこのインターポリマーのさらなるエステル化であること以外は、実施例(C-1)の方法に従う。

【0136】<実施例(C-3)>まず、スチレン-マレイン酸インターポリマーを、このインターポリマーのカルボキシ基の70%がエステル基に転換されるまで、8個～18個の炭素原子を有する市販のアルコールでエステル化し、その後、このインターポリマーのカルボキシ基の95%がエステル基に転換されるまで、まだ未反応の市販のアルコールおよびn-ブチルアルコールを用いて、このエステル化を続けること以外は、実施例(C-1)の方法に従う。

【0137】<実施例(C-4)>スチレン(416部)、無水マレイン酸(392部)、ベンゼン(2153部)およびトルエン(5025部)からなる溶液を、過酸化ベンゾイル(1.2部)の存在下にて65℃～106℃で重合させることにより、インターポリマーを調製すること以外は、実施例(C-1)の方法に従う。(得られたインターポリマーは、0.45の還元比粘度を有する)。

【0138】<実施例(C-5)>スチレン(416部)、無水マレイン酸(392部)、ベンゼン(6101部)およびトルエン(2310部)の混合物を、過酸化ベンゾイル(1.2部)の存在下にて78℃～92℃で重合させることにより、スチレン-無水マレイン酸を得ること以外は、実施例(C-1)の方法に従う。(得られたインターポリマーは、0.91の還元比粘度を有する)。

【0139】<実施例(C-6)>スチレン-無水マレイン酸を以下の方法により調製すること以外は、実施例(C-1)の方法に従う：無水マレイン酸(392部)をベンゼン(6870部)に溶解させる。この混合物に、76℃でスチレン(416部)を加え、その後、過酸化ベンゾイル(1.2部)を加える。この重合混合物を、80～82℃で約5時間維持する。(得られたインターポリマーは、1.24の還元

比粘度を有する)。

【0140】<実施例(C-7)>重合溶媒として、ベンゼンの代わりにアセトン(1340部)を用い、重合触媒として、過酸化ベンゾイルの代わりにアゾビスイソブチロニトリル(0.3部)を用いること以外は、実施例(C-1)の方法に従う。

【0141】<実施例(C-8)>スチレンおよび無水マレイン酸のインターポリマー(0.86カルボキシル当量)

(スチレンおよび無水マレイン酸の等モル混合物から調製し、0.69の還元比粘度を有する)を、鉱油と混合してスラリーを形成し、次いで、カルボキシル基の約70%がエステル基に転換するまで、触媒量の硫酸の存在下にて150～160℃で、市販のアルコール混合物(0.77モル；8個～18個の炭素原子を有する第一級アルコールから構成される)を用いてエステル化する。この部分エステル化したインターポリマーを、次いで、インターポリマーのカルボキシル基の95%が混合エステル基に転換するまで、n-ブチルアルコール(0.31モル)で、さらにエステル化する。このエステル化したインターポリマーを、次いで、得られた生成物が実質的に中性になる(フェノールフタレイン指示薬に対し1の酸価)まで、150～160℃にて、アミノプロピルモルホリン(このインターポリマーの遊離のカルボキシル基を中和する化学量論量よりわずかに過剰量)で処理する。得られた生成物を鉱油と混合して、34%の重合体生成物を含有するオイル溶液を形成する。

【0142】実施例(C-1)から(C-8)の化合物は、希釈剤として鉱油を用いて調製される。鉱油の全てまたは一部は、トリグリセリド油(A)で置き換えられ得る。好ましいトリグリセリド油は、高オレイン酸ひまわり油である。

【0143】<実施例(C-9)>12リットルの4ッコフラスコに、実施例(C-8)のインターポリマー3621部を、トルエンスラリーとして充填する。トルエンの割合は、約76パーセントである。攪拌を始め、Alfol 1218アルコール933部(4.3当量)およびキシレン1370部を加える。内容物を加熱し、蒸留によりトルエンを除去する。トルエンの除去を続けつつ、追加のキシレンを、500部、500部、300部および300部の分量で加える。この目的は、低沸点のトルエンを高沸点のキシレンで置き換えることにある。140℃の温度に達すると、溶媒の除去を停止する。次いで、フラスコに添加漏斗を取り付け、冷却器を還流操作のためにセットする。140℃にて約20分間で、Alfol 810アルコール432部(3当量)中のメタンスルホン酸23.6部(0.17当量)を加える。ディーンスタークトラップで水を集めつつ、この内容物を、還流状態で一晚攪拌する。次いで、メタンスルホン酸3.0部(0.02当量)を含有するn-ブタノール185部(2.5当量)を加える。この添加を、60分間にわたり行う。内容物を、還流状態で8時間維持し、次いで、追加のn-ブタノール60部

(0.8当量)を加え、その内容物を、一晚、還流状態にする。142℃にて60分間で、アミノプロピルモルホリン49.5部(0.34当量)を加える。2時間の還流後、50%水酸化ナトリウム水溶液13.6部(0.17当量)を60分間にわたって加え、さらに60分間攪拌後、アルキル化フェノール17部を加える。

【0144】1リットルのフラスコに、上記のエステル化生成物495部を加える。この内容物を140℃まで加熱し、337部のSunyl(登録商標)80を加える。1時間あたり1立方フィートの割合で窒素を吹き込みつつ、155℃で溶媒を除去する。最終的なストリップング条件は、155℃および20 mmHgである。100℃でケイソウ土を用いて、この内容物を濾過する。この濾液は、0.14%の窒素含量を有する窒素含有混合エステルの植物油溶液である。

【0145】実施例(C-10)および(C-11)は、カルボキシ含有インターポリマーの成分として、インターポリマー化可能なモノマーを使用する。

【0146】<実施例(C-10)>無水マレイン酸およびスチレン各1モル、およびメタクリル酸メチル0.05モルを、75~95℃で過酸化ベンゾイル(1.5部)の存在下にて、トルエン中で重合させる。得られたインターポリマーは、0.13の還元比粘度を有し、トルエン中で12%のスラリーである。2リットルの4ツ口フラスコに、オレイルアルコール68部(0.25当量)、55部(0.25当量)のNeodol 45、55部(0.25当量)のAlfol 1218およびAlfol 8-10を36部(0.25当量)と共に、この重合体868部

(1当量)を加える。これらの内容物を115℃まで加熱し、メタンスルホン酸2部(0.02モル)を加える。2時間の反応期間後、トルエンを留去する。18.7のフェノールフタレイン中和価(89%のエステル化を示す)で、n-ブタノール15部(0.20当量)を、5時間にわたって一滴ずつ加える。その中和価/エステル化レベルは、14.0/92.5%である。次いで、50%水酸化ナトリウム水溶液1.6部(0.02モル)を加えて、この触媒を中和する。これに続いて、アミノプロピルモルホリン5.5部(0.038当量)および400部のSunyl(登録商標)80を加える。これらの内容物を、100℃で15mmHgまで真空ストリップングし、そしてケイソウ土濾過助剤を用いて濾過する。この濾液は、0.18パーセントの窒素および54.9パーセントのSunyl(登録商標)80を含有する生成物である。

【0147】以下の実施例は、異なるアルコールを異なるレベルで異なる添加順序により使用すること以外は、実施例(C-10)と同様である。

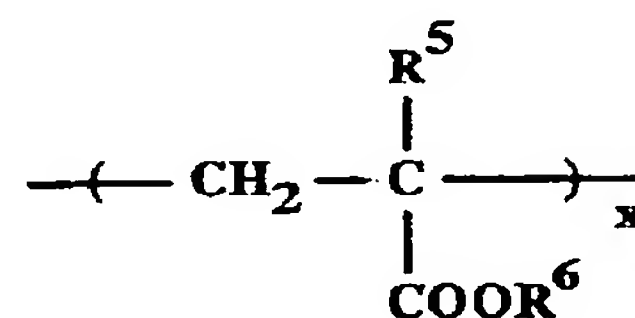
【0148】<実施例(C-11)>2リットルの4ツ口フラスコに、実施例(C-10)の重合体868部(1当量)、イソブチルアルコール9.25部(0.125当量)、オレイルアルコール33.8部(0.125当量)、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノールおよび1-ペンタノール各11部(0.125当量)、ヘキシルアルコール23.4部(0.125当

量)、および1-オクタノールおよび2-オクタノール各16.25部(0.125当量)を加える。110℃で、メタンスルホン酸2部(0.02モル)を加える。1時間後、トルエンを留去し、この蒸留が完結すると、中和価/エステル化レベルは、62.5/70パーセントになる。140℃で、28時間にわたり、n-ブタノール31.2部(0.43当量)を一滴ずつ加えると、この中和価/エステル化レベルは、36.0/79.3パーセントになる。120℃で、メタンスルホン酸0.3部(0.03モル)を加え、続いて、ヘキシルアルコール20.4部(0.20当量)を加える。エステル化後、この中和価/エステル化レベルは、10.5/95パーセントになる。次いで、50%水酸化ナトリウム1.9部(0.023モル)を加え、続いて、アミノプロピルモルホリン5.9部(0.04当量)、および400部のSunyl(登録商標)80を加える。これらの内容物を濾過すると、その生成物は、0.18パーセントの窒素分析値を有する。

【0149】<アクリル酸エステル重合体>他の局面では、成分(C)は、次式の少なくとも1種の炭化水素溶解性アクリル酸エステル重合体である：

【0150】

【化48】



【0151】ここで、R⁵は、水素、または1個~約4個の炭素原子を含有する低級アルキル基であり、R⁶は、約4個~約24個の炭素原子を含有するアルキル基、シクロアルキル基または芳香族基の混合物であり、そしてxは、このアクリル酸エステル重合体に約5000~約1,000,000の重量平均分子量(Mw)を与える整数である。

【0152】好ましくは、R⁵は、メチル基またはエチル基であり、さらに好ましくはメチル基である。R⁶は、主として、4個~約18個の炭素原子を含有するアルキル基の混合物である。1実施態様では、このアクリル酸エステル重合体の重量平均分子量は、約100,000から約1,000,000であり、他の実施態様では、この重合体の分子量は、100,000から約700,000および300,000から約700,000であり得る。好ましい実施態様においては、上記重合体の分子量は、約50,000~約500,000である。

【0153】本発明の重合体に含有され得るアルキル基R⁶の特定の例には、例えば、n-ブチル、オクチル、デシル、ドデシル、トリデシル、オクタデシル、ヘキサデシルがある。アルキル基の混合物は、得られる重合体が炭化水素溶解性である限り、変更してもよい。

【0154】以下の実施例は、本発明のアクリル酸エステル重合体の調製を例示する。全ての部およびパーセントは、別に示されていないならば、重量基準である。

【0155】＜実施例(C-12)＞2リットルの4ツ口フラスコに、メタクリル酸ラウリル50.8部(0.20モル)、メタクリル酸イソボルニル44.4部(0.20モル)、アクリル酸2-フェノキシエチル38.4部(0.20モル)、アクリル酸2-エチルヘキシル37.6部(0.20モル)、メタクリル酸イソデシル45.2部(0.20モル)およびトルエン500部を加える。100℃にて、トルエン20部中のバイゾ(Vazo)(登録商標)67(2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)1部を7時間にわたって加える。この反応液を100℃で16時間保持し、その後、温度を120℃まで上げてトルエンを除去し、216部のSunyl(登録商標)80を加える。140℃で20mmHgにおける減圧蒸留により、揮発性物質を除去する。これらの内容物を濾過すると、所望の生成物が得られる。

【0156】＜実施例(C-13)＞2リットルの4ツ口フラスコに、メタクリル酸ラウリル38.1部(0.15モル)、アクリル酸ステアリル48.6部(0.15モル)、メタクリル酸2-エチルヘキシル28.2部(0.15モル)、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル25.5部(0.15モル)、メタクリル酸イソデシル33.9部(0.15モル)およびトルエン500部を加える。100℃にて、トルエン20部中のVazo(登録商標)671部を6時間にわたって一滴ずつ加える。添加が完了した後、この反応混合物を、100℃で15.5時間保持し、トルエンを留去し、そして174部のSunyl(登録商標)80を加える。これらの内容物を、140℃および20mmHgにて真空ストリップングし、そして濾過すると、所望の生成物が得られる。

【0157】本発明に有用であることが分かっている市販のメタクリル酸エステル重合体の例には、Rohm and Haas社から「Acryloid 702」の商品名で販売されているものがあり、これは、上式のR⁹が、主として、n-ブチル基、トリデシル基およびオクタデシル基の混合物である重合体である。この重合体の重量平均分子量(M_w)は、約404,000であり、そして数平均分子量(M_n)は、約118,000である。本発明で有用な他の市販のメタクリル酸エステル重合体は、Rohm and Haas社から「Acryloid 954」の商品名で入手でき、これは、上式のR⁹が、主として、n-ブチル基、デシル基、トリデシル基、オクタデシル基およびテトラデシル基の混合物である重合体である。Acryloid 954の重量平均分子量は、約440,000であることが分かっており、その数平均分子量は、約111,000である。これらの市販のメタクリル酸エステル重合体のそれぞれは、淡色の鉱物性潤滑油ベース中の重合体の約40重量%の濃縮物の形状で、販売されている。この重合体が、その商品名で確認されるとき、加えられる物質の量は、オイルを含む市販のAcryloid物質の量を表わすことを意図している。

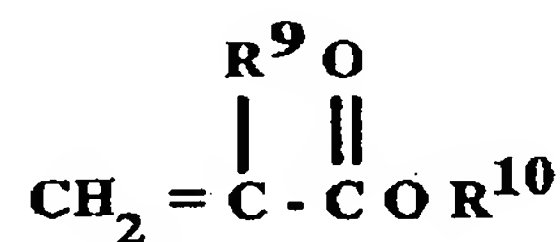
【0158】他の市販のポリメタクリル酸エステルは、Rohm and Haas Companyから、Acryloid 1253、Acryloid 1265、Acryloid 1263、Acryloid 1267として、Rohm Gm

bHから、Viscoplex 0~410、Viscoplex 10~930、Viscoplex 5029として、Societe Francaise D Organo-Syntheseから、Garbacryl T-84、Garbacryl T-78Sとして、Texaco社からTLA 233、TLA 5010およびTC 10124として入手できる。これらのポリメタクリル酸エステルのいくつかは、PMA/OCP(オレフィン共重合体)タイプの重合体であり得る。

【0159】＜窒素含有ポリアクリル酸エステル＞成分(C)はまた、次式のアクリル酸エステルモノマーと、窒素含有モノマーとを重合させることにより調製される窒素含有重合体であり得る：

【0160】

【化49】



【0161】ここで、R⁹は、水素、または1個~約4個の炭素原子を含有するアルキル基であり、そしてR¹⁰は、4個~約24個の炭素原子を含有するアルキル基、シクロアルキル基または芳香族基である。このアクリル酸エステルモノマーの各モルあたり、この窒素含有モノマー0.001~1.0モルが使用される。この反応は、50℃から約250℃までの温度で行われる。窒素含有モノマーの非限定的な例には、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、アクリル酸2-N-モルホリノエチル、メタクリル酸2-N-モルホリノエチル、アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸N,N-ジメチルアミノエチルおよびメタクリル酸N,N-ジメチルアミノプロピルがある。以下の実施例は、窒素含有ポリメタクリル酸エステルの調製を例示する。全ての部およびパーセントは、他に指示がなければ、重量基準である。

【0162】＜実施例(C-14)＞2リットルの4ツ口フラスコに、メタクリル酸ラウリル50.8部(0.2モル)、メタクリル酸イソボルニル44.4部(0.20モル)、アクリル酸2-フェノキシエチル38.4部(0.20モル)、アクリル酸2-エチルヘキシル37.6部(0.20モル)、メタクリル酸イソデシル45.2部(0.20モル)、4-ビニルピリジン21部(0.20モル)およびトルエン500部を加える。100℃にて、トルエン20部中の1部のVazo 67を8時間にわたって一滴ずつ加える。この温度を100℃でさらに20時間維持した後、トルエン10部中の0.5部の追加のVazo 67を3時間で加える。次いで、蒸留によりトルエンを除去し、235部のSunyl(登録商標)80を加え、そしてこれらの内容物を、140℃および25mmHgにて真空ストリップングする。これらの内容物を濾過すると、窒素0.71パーセントを有する生成物が得られる。

【0163】窒素含有ポリアクリル酸エステルを製造している少数の企業には、Rohm and Haas、Rohm GmbH、Texaco、Albright & Wilson、Societe Francaise and D O

rgano-Synthese(SF0S)がある。

【0164】＜メチレンが結合した芳香族化合物＞本発明で有用な他のPPDは、以下の一般構造式を有する化合物の混合物である：



ここで、Ar、Ar およびAr'' は、独立して、1個～3個の芳香環を含有する芳香族部分であり、各芳香族部分は、0個～3個の置換基で置換されており（好ましい芳香族前駆体は、ナフタレンである）、R⁷ およびR⁸ は、独立して、約1個～100個の炭素原子を含有する直鎖または分枝鎖のアルキレンであり、および／または1個～50個の炭素原子を含有する塩素化炭化水素であり、そしてnは0～1000である。米国特許第4,753,745号の内容は、メチレンが結合した芳香族化合物の開示について、ここに参考として援用されている。

【0165】好ましい実施態様においては、上記化合物は、上記混合物中に存在しており、ここで、上記芳香族部分はナフタレンであり、上記アルキレンは、約16個～18個の炭素原子を含有し、そして上記塩素化炭化水素は、約20個～26個の炭素原子を含有する。

【0166】好ましい実施態様においては、上記化合物は、約300～約10,000の範囲の分子量、さらに好ましくは約300～約300,000の範囲の分子量を有する。

【0167】＜実施例C-15＞ナフタレンを、CH₂Cl₂ 7部およびAlCl₃ 0.2部と混合する。15℃にて、この反応混合物に、塩素化炭化水素（2.7部）をゆっくりと加える。この反応混合物を、室温で5時間、またはHClの放出が完結するまで保持する。次いで、この混合物を約5℃まで冷却し、そしてこの反応混合物の温度を0℃と10℃との間に維持しつつ、2時間にわたり、α-オレフィン混合物7.3部を加える。

【0168】50%NaOH水溶液0.8部を注意深く添加することにより、触媒を分解する。水層を分離し、有機層をN₂でパージし、140℃まで加熱し、そして3mmHgとして、揮発性物質を除去する。この残留物を濾過すると、理論収量重量の97%の生成物が生じる。

【0169】(D)性能添加剤

本発明の組成物はまた、成分(A)、(B)、および(C)に加えて、(D)性能添加剤を含有し得る。これらの添加剤により高められる性能は、耐摩耗性、酸化防止性、錆／腐食防止性、金属不動態化、極圧性、摩擦調整性、粘度改良性、消泡性、乳化性、抗乳化性、潤滑性、分散性および清浄性などの領域にわたる。

【0170】この性能添加剤(D)は、以下の(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)および(14)からなる群から選択される：

(1)アルキルフェノール、(2)ベンゾトリアゾール、(3)ホスファチド、(4)チオカーバメート、(5)クエン酸またはその誘導体、(6)カップリングしたリン含有アミド、(7)アクリル酸メチル誘導体、(8)金属オーバーベース化

(22)

特開平7-157790

組成物、(9)カルボン酸分散剤、(10)窒素含有有機組成物、(11)亜鉛塩、(12)硫化組成物、(13)粘度指数改良剤、および(14)芳香族アミン。

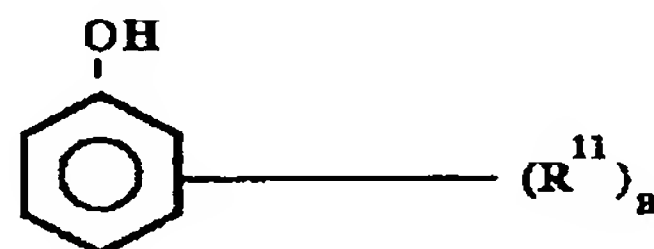
【0171】(D)(1)アルキルフェノール

成分(D-1)は、次式のアルキルフェノールである：

【0172】

【化50】

10



【0173】ここで、R¹¹ は、1個から約24個までの炭素原子を含有するアルキル基であり、そしてaは、1から5までの整数である。好ましくは、R¹¹ は、4個～18個の炭素原子、さらに好ましくは4個～12個の炭素原子、さらに好ましくは、1個～約8個の炭素原子を含有する。R¹¹ は、直鎖または分枝鎖のいずれかであり得、分枝鎖が好ましい。好ましいaの値は、1～4の整数であり、最も好ましくは、1～3である。特に好ましいaの値は、2である。aが5でないとき、OH基に対するパラ位は空いていることが好ましい。

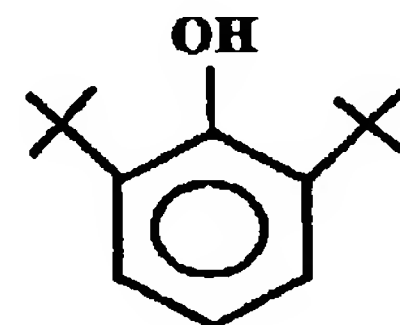
20

【0174】アルキルフェノールの混合物は使用され得る。好ましくは、このフェノールは、2個または3個のt-ブチル基を含有するブチル置換フェノールである。aが2のとき、このt-ブチル基は、2,6-位を占め、すなわち、このフェノールは立体的に障害がある：

【0175】

【化51】

30



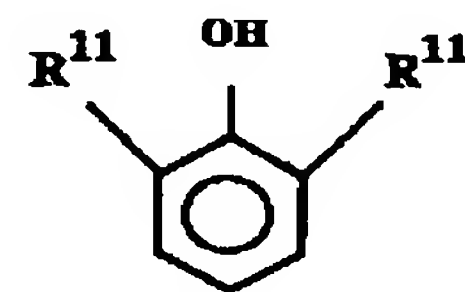
【0176】aが3のとき、このt-ブチル基は、2,4,6-位を占める。

【0177】好ましい実施態様においては、上記アルキルフェノールは、次式の化合物である：

【0178】

【化52】

40



【0179】ここで、R¹¹ はt-ブチルである。

【0180】(D)(2)ベンゾトリアゾール

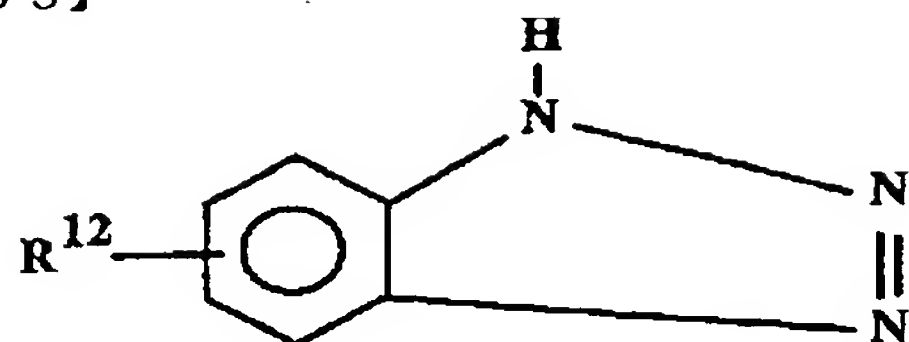
このベンゾトリアゾール化合物は、次式のものである：

【0181】

50

43

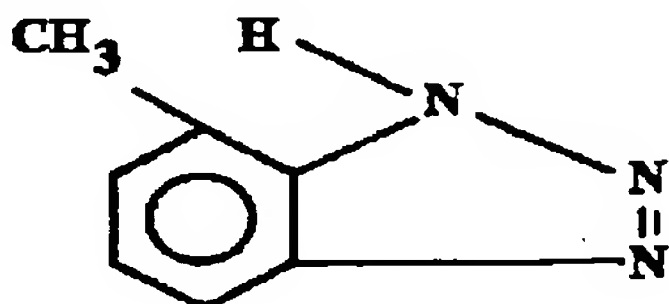
【化53】



【0182】ここで、 R^{12} は、水素、または1個から約24個の炭素原子、好ましくは、1個～12個の炭素原子、さらに好ましくは1個～約8個までの炭素原子を有する直鎖または分枝鎖のアルキル基である。最も好ましくは、1個の炭素原子を有するアルキル基（すなわち、メチル基）である。 R^{12} が1個の炭素原子を有するとき、このベンゾトリアゾール化合物は、次式のトリルトリアゾールである：

【0183】

【化54】



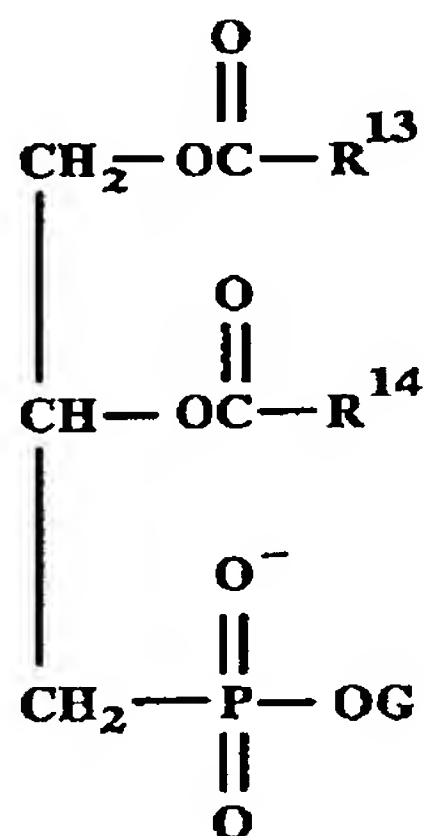
【0184】トリルトリアゾールは、Sherwin-Williams Chemical社から、Cobratec TT-100の商品名で市販されている。

【0185】(D)(3)ホスファチド

このホスファチドは、次式のものである：

【0186】

【化55】

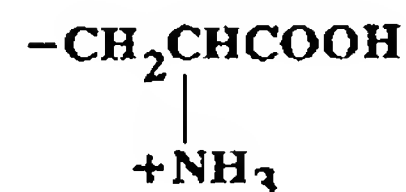
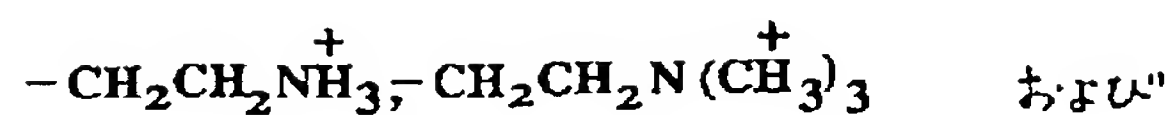


【0187】ここで、 R^{13} および R^{14} は、8個～約24個の炭素原子を含有する脂肪族ヒドロカルビル基、そしてGは、このホスファチドがレシチンであるように、水素、

【0188】

【化56】

44



【0189】からなる群から選択される。特に効果的なホスファチドは、大豆レシチン、とうもろこしレシチン、落花生レシチン、ひまわりレシチン、サフラワーレシチンおよびなたねレシチンである。

【0190】(D)(4)チオカーバメート

このチオカーバメートは、次式のものである：

【0191】

【化57】



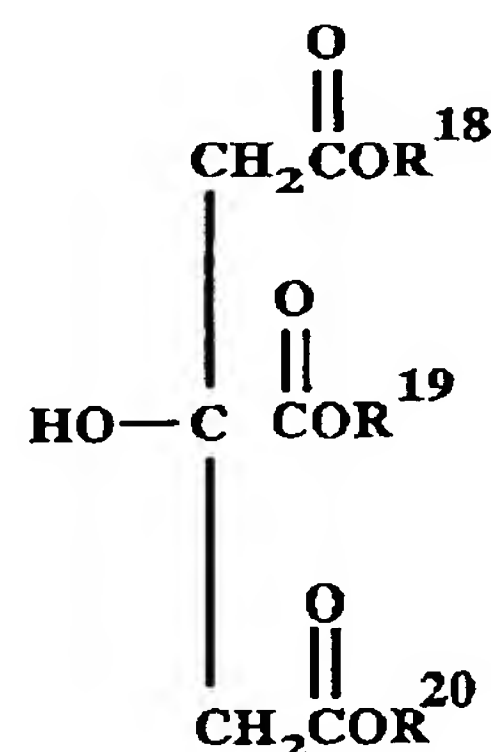
【0192】ここで、 R^{15} は、1個～約24個の炭素原子を含有するアルキル基、フェニル基、またはアルキル基が1個～約18個の炭素原子を含有するアルキルフェニル基である。好ましくは、 R^{15} は、1個～6個の炭素原子を含有するアルキル基である。 R^{16} 基および R^{17} 基は、水素、または1個～約6個の炭素原子を含有するアルキル基であるが、但し、 R^{16} および R^{17} の両方が水素になることはない。

【0193】(D)(5)クエン酸およびその誘導体

このクエン酸またはクエン酸誘導体は、次式のものである：

【0194】

【化58】



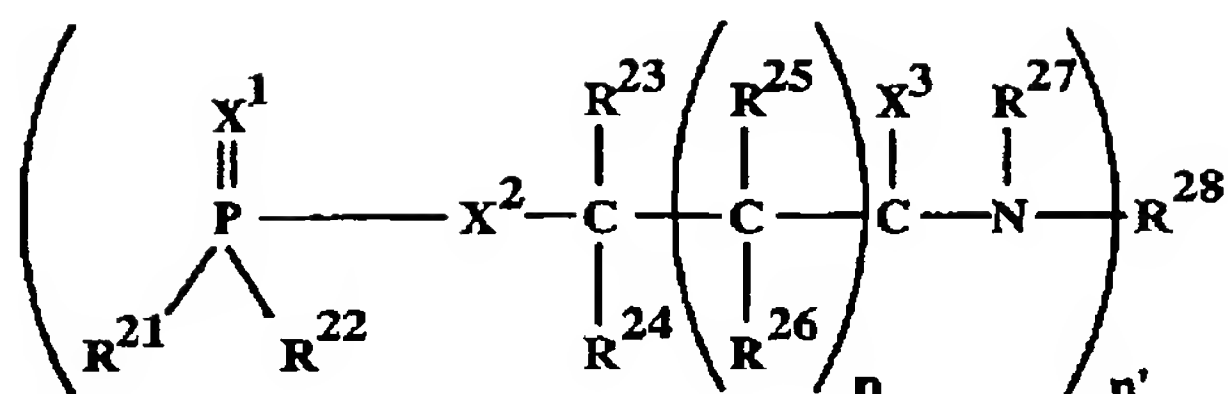
【0195】ここで、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} は、独立して、水素、または1個～約12個の炭素原子を含有する炭化水素基または脂肪族ヒドロカルビル基であるが、但し、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} の少なくとも1個は、脂肪族ヒドロカルビル基であり、好ましくは、1個～約6個の炭素原子を含有する。

【0196】(D)(6)カップリングしたリン含有アミド

このカップリングしたリン含有アミドは、次式を有する

化合物の統計的な混合物である：

【0197】



【0198】 X^1 および X^2 を考慮すると、これらは、独立して、酸素またはイオウであり、好ましくは、イオウであるのに対して、 X^3 は、酸素またはイオウであり、好ましくは、酸素である。 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルベースのチオ基、または好ましくは、ヒドロカルビルベースのオキシ基であり、ここで、このヒドロカルビル部分は、4個～約34個の炭素原子、好ましくは6個～22個の炭素原子を含有する。 R^{21} および R^{22} のヒドロカルビル部分は、一般に、1個～約34個の炭素原子を含有する。 R^{27} が水素であり R^{28} がメチレンのとき、 R^{21} および R^{22} は、十分な油溶性を与えるために、6個～12個の炭素原子を含有する。 R^{21} および R^{22} のヒドロカルビル部分は、独立して、アルキルまたは芳香族であり得る。 R^{21} および R^{22} の両方のヒドロカルビル部分は、同じタイプのヒドロカルビル基、すなわち、両方ともアルキルまたは両方とも芳香族であり得るものの、しばしば、このような基の1個はアルキル基であり、残りの基は芳香族であり得る。異なるカップリングしたリン含有アミド化合物は、それぞれ、アルキルヒドロカルビル基および芳香族ヒドロカルビル基 (R^{21} および R^{22}) を含有する2種またはそれ以上の異なる反応成分の混合物を反応させることにより、製造される。同一または異なる化合物は、異なるカップリング基 R^{28} によりカップリングされ、カップリング化合物の統計的な混合物を形成するか、または異なる化合物と反応して、異なる官能基 R^{28} を提供する。米国特許第4,938,884号の内容は、カップリングしたリン含有アミドの開示について、ここに参考として援用されている。

【0199】 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} を考慮すると、これらは、それぞれ独立して、水素、または22個までの炭素原子を有する飽和ヒドロカルビルであり得る。この飽和ヒドロカルビル基は、1個～22個の炭素原子を有するアルキル、4個～22個の炭素原子を有するシクロアルキル、または6個～約34個の炭素原子を有する芳香族、芳香族置換されたアルキル、またはアルキル置換された芳香族であり得る。好ましくは、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} は、水素またはメチルであり、水素が非常に好ましい。特定の R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} アルキル基の例には、メ

【化59】

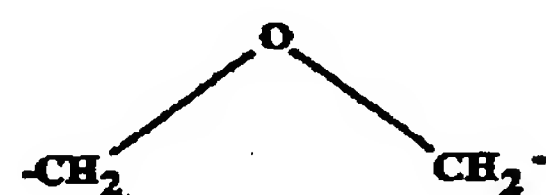
チル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシルなど、および、それらの異性体が含まれ、特定の芳香族基の例には、フェニル、トリル、ナフチル、ヘプチルフェニル、ノニルフェニル、ドデシルフェニル、ワックス置換したフェニルなどが挙げられる。 R^{25} — C — R^{26} 基に関し、 n は0または1であり得る。好ましくは、 n は1である。

【0200】分子のアミド部分を考慮すると、 R^{27} は、水素、または1個～22個の炭素原子を有するアルキル基であり、水素が非常に好ましい。特定のアルキル基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル（それらの種々の異性体を含めて）などが包含される。

【0201】(D) (6) の特に好ましい実施態様には、異なる R^{28} 基に結合したまたはそれによりカップリングした異なるリン含有アミド化合物の統計的な混合物（すなわち、種々の異なる化合物を提供する異なる置換基を持った、カップリングした化合物またはカップリングしていない化合物）が挙げられる。但し、一般のカップリングしたリン含有アミドでは、この混合物は、 n が1で R^{28} が— CH_2OH であり、 n が2の場合、 R^{28} が

【0202】

【化60】

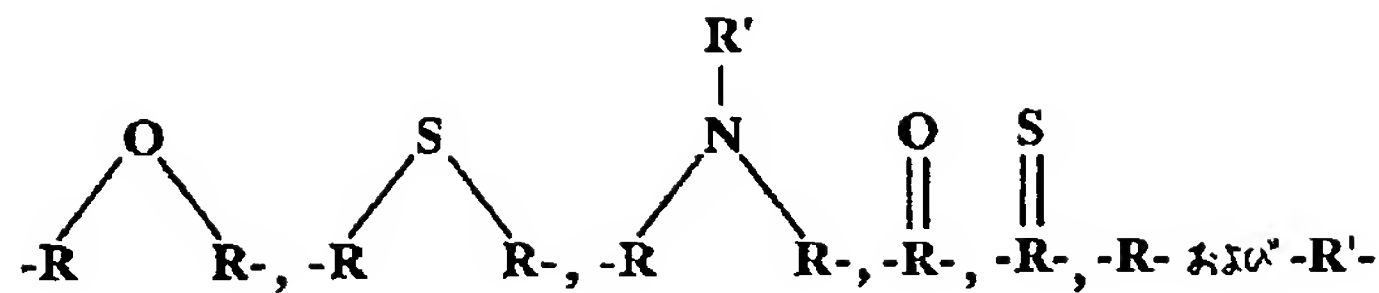


【0203】である化合物を含有する。このような統計的な混合物は、カップリングしたリン含有アミドのカップリングしたアミド化合物（ここで、 R^{28} はメチレンである）を含有する可能性がある。 R^{28} がメチレンのとき、 R^{21} および R^{22} は、一般に、良好な油溶性を維持するために、6個より多い炭素原子を含有しなければならない。 n が1のとき、 R^{28} は、H、— ROH 、— ROR 、— RSR および $\text{RN}(\text{R})_2$ からなる群から選択され、そして n が2または3のとき、 R^{28} は、以下からなる群から選択され、

【0204】

【化61】

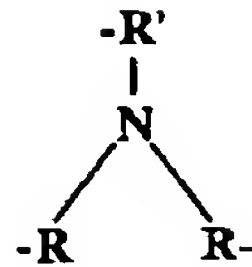
47



【0205】 n が3のとき、 R^{28} は、

【0206】

【化62】



【0207】である。

【0208】ここで、 R は、独立して、水素または1個～12個の炭素原子を有するアルキル部分、アルキレンまたはアルキリデンであり、 R は、水素または1個～60個の炭素原子を含有するアルキル部分またはカルボキシアリル部分、アルキレン、アルキリデンまたはカルボキシルであり、 R は、好ましくは、メチレンであり、そして R は、好ましくは、1個～28個の炭素原子を有するアルキル部分である。 R および R が連結基のとき、それは、アルキレンおよび／またはアルキリデンであり得、すなわち、この結合は、隣接しているか、および／または一対であり得る。

【0209】以下は、カップリングしたリン含有化合物の調製を例示する。全ての部およびパーセントは、他に指示がなければ、重量基準である。

【0210】＜実施例(D)(6)-1＞0,0-ジイソオクチルホスホロジチオ酸1775部(4.26当量)とトルエン980部との混合物に、窒素雰囲気下にて、アクリルアミド302部(4.26当量)を加える。

【0211】この反応混合物は約56℃まで発熱し、パラホルムアルデヒド77部(2.33当量)およびp-トルエンスルホン酸水和物215部(0.11当量)を加える。水48部を除去しつつ、還流状態(92～127℃)にて、加熱を続ける。この混合物を100℃まで冷却した後、重炭酸ナトリウム9.2部(0.11当量)を加え、約30℃まで冷却を続ける。減圧し(15mmHg)、そして温度を110℃まで上げつつ、トルエン溶媒を除去する。この残留物を濾過助剤で濾過すると、その濾液は所望の生成物である。この生成物は、6.86%のP(理論値6.74%)を含有する。

【0212】＜実施例(D)(6)-2＞0,0-ジイソオクチルホスホロジチオ酸1494部(3.79当量)とトルエン800部との混合物に、窒素雰囲気下にて1時間にわたり、50%アクリルアミド水溶液537部(3.79当量)を加える。この反応混合物は約53℃まで発熱し、パラホルムアルデヒド64部(1.93当量)およびp-トルエンスルホン酸水和物18部(0.095当量)を加える。水305部を集めつつ、還流状態(91～126℃)にて4時間、加熱を続ける。この混合

48

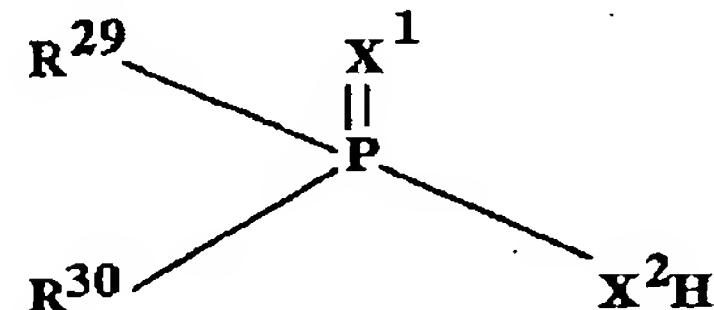
物を約90℃まで冷却し、50%水酸化ナトリウム水溶液7.6部(0.095当量)を加える。冷却を約30℃まで続け、減圧する(15mmHg)。温度を110℃まで上げつつ、トルエン溶媒を除去する。この残留物を濾過助剤で濾過すると、その濾液は所望の生成物である。この生成物は、6.90%のP(理論値6.75%)および2.92%のN(理論値2.97%)を含有する。

【0213】(D)(7)アクリル酸メチル誘導体

このアクリル酸メチル誘導体は、等モル量の次式のリン含有酸とアクリル酸メチルとの反応により形成される：

【0214】

【化63】



【0215】ここで、 X^1 および X^2 は、(D)(6)にて上で定義のものと同一であり、 R^{29} および R^{30} は、それぞれ独立して、ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルベースのチオ基、または好ましくは、ヒドロカルビルベースのオキシ基であり、ここで、そのヒドロカルビル部分は、1個～約30個の炭素原子を含有する。好ましくは、 R^{29} および R^{30} は、ヒドロカルビルベースのオキシ基(ここで、このヒドロカルビル基は、1個～12個の炭素原子を含有する)であり、そして X^1 および X^2 は、イオウである。この反応は完結まで達しないので、残りの酸性は、プロピレンオキシドで中和される。

【0216】(D)(7)を調製する際に、このリン含有酸にアクリル酸メチルを加え、この添加が終了した時点で、プロピレンオキシドを加える。一般に、各20～25モルのリン含有酸に対し、1モルのプロピレンオキシドが使用される。

【0217】以下は、アクリル酸メチル誘導体の調製を例示する。他に指示がなければ、全ての部およびパーセントは重量基準である。

【0218】＜実施例(D)(7)-1＞0,0-ジアルキルホスホロジチオ酸(これは、イソブチルアルコール65モルパーセントとイソアミルアルコール35モルパーセントとの混合物から調製した)2652部(9.04当量)に、アクリル酸メチル776部(9.04当量)を加える。アクリル酸メチルの添加を一滴ずつ行い、温度を60℃から93℃まで上げる。これらの内容物を、この温度で6時間保持し、次いで35℃まで冷却し、この温度で、プロピレンオキシド23

部(0.04当量)を一滴ずつ加える。これらの内容物を濾過すると、7.54%のリン(理論値8.12%)を有する生成物が得られる。

【0219】(D)(8)金属オーバーベース化組成物

有機酸のオーバーベース化塩は、当業者に広く知られており、これには、一般に、金属塩が挙げられ、ここで、その中に存在する金属量は、化学量論量を越える。このような塩は、100%を越える転換レベルを有する(すなわち、これらは、酸をその「正規の」「中性」塩に転換するのに必要な理論量の100%より多い金属を含有する)と言われている。このような塩は、しばしば、1を越える金属比を有する(すなわち、塩中に存在する金属の当量と有機酸の当量との比が、1:1の化学量論比だけを要する正塩すなわち中性塩を提供するのに必要な比より大きい)と言われる。それらは、通常、オーバーベース化された塩、ハイパーベース化された塩またはスーパーベース化された塩と呼ばれ、普通は、有機イオウ含有酸、有機リン含有酸、カルボン酸、フェノールまたはそれらのいずれかの2種またはそれ以上の混合物の塩である。当業者が認識しているように、このようなオーバーベース化塩の混合物もまた、用いられ得る。

【0220】「金属比」との専門用語は、オーバーベース化され得る有機酸と、塩基的に反応する金属化合物との間で、2つの反応成分の周知の化学反応性および化学量論に従って、反応の結果得られると予想される塩中の金属の化学当量に対する、オーバーベース化された塩中の金属の全化学当量の比を表わすために、先行文献およびここで用いられている。それゆえ、正塩、すなわち中性塩では、この金属比は1であり、そしてオーバーベース化塩では、この金属比は1より大きい。

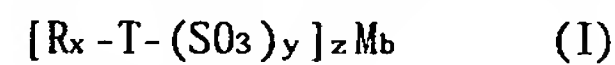
【0221】本発明で(D)(8)として用いられるオーバーベース化塩は、通常、少なくとも約3:1の金属比を有する。典型的には、これらの塩は、少なくとも約12:1の比を有する。通常、これらの塩は、約40:1を越えない金属比を有する。典型的には、約12:1~約20:1の比を有する塩が用いられる。

【0222】これらのオーバーベース化塩を製造するために用いられる塩基的に反応する金属化合物は、通常、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物(すなわち、第IA族金属、第IIA族金属および第IIB族金属であって、フランシウムおよびラジウム以外であり、典型的には、ルビジウム、セシウムおよびベリリウム以外である)であるが、他の塩基的に反応する金属化合物は用いられ得る。好ましい実施態様においては、上記アルカリ土類金属は、カルシウムまたはマグネシウムである。好ましい実施態様においては、上記アルカリ金属は、ナトリウムである。Ca、Ba、Mg、NaおよびLiの化合物、例えば、低級アルカノールのこれら金属の水酸化物およびアルコキシドは、通常、これらのオーバーベース化塩を調製する際に、塩基性金属化合物として用いられるが、

しかし、他の化合物は、ここに内容が援用されている先行文献に示されているように、用いられ得る。2種またはそれ以上のこれら金属のイオンの混合物を含有するオーバーベース化塩は、本発明で用いられ得る。

【0223】これらのオーバーベース化塩は、油溶性の有機イオウ含有酸(例えば、スルホン酸、スルファミン酸、チオスルホン酸、スルフィン酸、スルフェン酸、部分エステル化硫酸、亜硫酸およびチオ硫酸)の塩であり得る。一般には、これらの塩は、カルボ環状スルホン酸または脂肪族スルホン酸の塩である。

【0224】カルボ環状スルホン酸には、一核性または多核性の芳香族化合物または環状脂肪族化合物が挙げられる。これらの油溶性スルホン酸塩は、大ていの場合、以下の式により表され得る:



上式では、Mは、この上で記述の金属カチオンまたは水素のいずれかであり;Tは、環状核、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ジフェニレンオキシド、チアンスレン、フェノチオキシ、ジフェニレンスルフィド、フェノチアジン、ジフェニルオキシド、ジフェニルスルフィド、ジフェニルアミン、シクロヘキサン、石油ナフテン、デカヒドロナフタレン、シクロペンタンなどであり;式I中のR_xは、脂肪族基(例えば、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルコキシアルキル、カルボアルコキシアルキルなど)であり、少なくとも約15個の炭素原子を含有し;式II中のR³¹は、少なくとも約15個の炭素原子を含有する脂肪族基であり;そしてMは、金属カチオンまたは水素のいずれかである。R³¹基のタイプの例には、アルキル、アルケニル、アルコキシアルキル、カルボアルコキシアルキルなどがある。R³¹の特定の例には、ペトロラタム、飽和および不飽和パラフィンワックス、およびポリオレフィン(これには、約15個~7000個またはそれ以上の炭素原子を含有する重合したC₂、C₃、C₄、C₅、C₆などのオレフィンが包含される)から誘導した基がある。上式のT、RおよびR³¹基はまた、上で枚挙したものに加えて、他の無機置換基または有機置換基、例えば、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、ニトロ、アミノ、ニトロソ、スルフィド、ジスルフィドなどを含有し得る。式Iでは、x、y、zおよびbは少なくとも1であり、同様に、式IIでは、a、bおよびdは少なくとも1である。

【0225】本発明で有用なスルホン酸類の特定の例には、マホガニースルホン酸;ブライトストックスルホン酸;100°Fで約100秒~210°Fで約200秒のセーボルト粘度を有する潤滑油留分から誘導されるスルホン酸;ペトロラタムスルホン酸;例えば、ベンゼン、ナフタレン、フェノール、ジフェニルエーテル、ナフタレンジスルフィド、ジフェニルアミン、チオフエン、α-クロロナフタレンなどのモノーおよびポリワックス置換されたスル

ホン酸およびポリスルホン酸；他の置換されたスルホン酸（例えば、アルキルベンゼンスルホン酸（ここで、このアルキル基は少なくとも8個の炭素を有する）、セチルフェノールモノスルフィドスルホン酸、ジセチルチアンスレンジスルホン酸、ジラウリル-β-ナフチルスルホン酸、ジカプリルニトロナフタレンスルホン酸、およびアルカリールスルホン酸（例えば、ドデシルベンゼン「ボトムス」スルホン酸））がある。

【0226】後者の酸は、ベンゼン環上に1個、2個、3個またはそれ以上の分枝鎖のC₁₂置換基を導入するために、プロピレンテトラマーまたはイソブテントリマーでアルキル化されたベンゼンから誘導される。ドデシルベンゼンボトムス、主として、モノドデシルベンゼンとジドデシルベンゼンとの混合物は、家庭用洗剤の製造の副生成物として入手可能である。直鎖アルキルスルホン酸塩(LAS)の製造中に形成されるアルキル化ボトムスから得られる類似生成物もまた、本発明で用いるスルホン酸塩を製造する際に有用である。

【0227】例えば、SO₃との反応により、洗剤製造の副生成物からスルホン酸塩を製造することは、当業者に周知である。例えば、John Wiley & Sons（ニューヨーク(1969)）により発行されたKirk-Othmerの「Encyclopedia of Chemical Technology」、第2版、19巻、p.291以降の「スルホン酸塩」の章を参照せよ。

【0228】オーバーベース化スルホン酸塩、およびそれらの製造方法の他の記述は、以下の米国特許に見いだされ得る：米国特許第2,174,110号；第2,174,506号；第2,174,508号；第2,193,824号；第2,197,800号；第2,202,781号；第2,212,786号；第2,213,360号；第2,228,598号；第2,223,676号；第2,239,974号；第2,263,312号；第2,276,090号；第2,276,297号；第2,315,514号；第2,319,121号；第2,321,022号；第2,333,568号；第2,333,788号；第2,335,259号；第2,337,552号；第2,346,568号；第2,366,027号；第2,374,193号；第2,383,319号；第3,312,618号；第3,471,403号；第3,488,284号；第3,595,790号；および第3,798,012号。これらの内容は、このことに関する開示について、本明細書中に参考として援用されている。脂肪族スルホン酸（例えば、パラフィンワックススルホン酸、不飽和パラフィンワックススルホン酸、ヒドロキシ置換されたパラフィンワックススルホン酸、ヘキサプロピレンスルホン酸、テトラアミレンスルホン酸、ポリイソブテンスルホン酸（ここで、このポリイソブテンは、20個〜7000個またはそれ以上の炭素原子を含有する）、塩素置換されたパラフィンワックススルホン酸、ニトロパラフィンワックススルホン酸など）；環状脂肪族スルホン酸（例えば、石油ナフテンスルホン酸、セチルシクロペンチルスルホン酸、ラウリルシクロヘキシルスルホン酸、ビスー（ジイソブチル）シクロヘキシルスルホン酸など）もまた、包含される。

【0229】本明細書中および特許請求の範囲で記述の

スルホン酸またはそれらの塩に関して、用語「石油スルホン酸」または「石油スルホン酸塩」は、石油生成物から誘導される全てのスルホン酸またはそれらの塩を含むことが意図されている。石油スルホン酸の特に有用な群には、硫酸工程による石油ホワイトオイルの製造から副生成物として得られるマホガニースルホン酸（それが赤褐色を有するために、そう呼ばれている）がある。

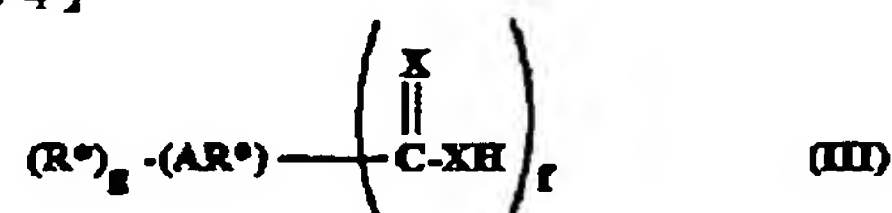
【0230】一般に、上記の合成スルホン酸および石油スルホン酸の第IA族、第IIA族および第IIB族オーバーベース化塩は、典型的には、本発明の(D)(8)を製造する際に有用である。

【0231】本発明での使用のために、適当なオーバーベース化塩が製造され得るカルボン酸には、脂肪族、環状脂肪族および芳香族の一塩基性および多塩基性カルボン酸（例えば、ナフテン酸、アルキル置換またはアルケニル置換されたシクロペンタン酸、アルキル置換またはアルケニル置換されたシクロヘキサン酸、およびアルキル置換またはアルケニル置換された芳香族カルボン酸）が包含される。これらの脂肪族酸は、一般に、少なくとも8個の炭素原子を含有し、好ましくは、少なくとも12個の炭素原子を含有する。通常、これらは、約400個より多い炭素原子を有しない。一般に、この脂肪族炭素鎖が分枝しているなら、これらの酸は、所定の炭素原子含量について、油溶性が高くなる。これらの環状脂肪族カルボン酸および脂肪族カルボン酸は、飽和または不飽和であり得る。特定の例には、2-エチルヘキサン酸、α-リノレン酸、プロピレンテトラマー置換されたマレイン酸、ベヘン酸、イソステアリン酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、パルミトレン酸、リノール酸、ラウリン酸、オレイン酸、リシノール酸、ウンデシル酸、ジオクチルシクロペンタンカルボン酸、ミリスチン酸、ジラウリルデカヒドロナフタレンカルボン酸、ステアリルオクタヒドロインデンカルボン酸、パルミチン酸、2種またはそれ以上のカルボン酸の市販混合物（例えば、トール油酸、ロジン酸）などが挙げられる。

【0232】本発明で用いられる塩を調製する際に有用な油溶性カルボン酸の典型的な群には、油溶性芳香族カルボン酸がある。これらの酸は、以下の一般式により表される：

【0233】

【化64】



【0234】ここで、R^{*}は、少なくとも4個の炭素原子および約400個以下の脂肪族炭素原子を有する脂肪族炭化水素ベースの基であり、gは1〜4の整数であり、Ar^{*}は、約14個までの炭素原子を有する多価芳香族炭化水素核であり、各Xは、独立して、イオウ原子または酸素

原子、そして f は 1～4 の整数である；但し、 R^* および g は、式 III で表される各酸分子に対し、 R^* 基により、平均して、少なくとも 8 個の脂肪族炭素原子が得られるような値である。多様な Ar^* により表される芳香核の例には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、インデン、フルオレン、ビフェニルなどから誘導した多価芳香族基がある。一般に、 Ar^* により表される基は、ベンゼンまたはナフタレン（例えば、フェニレンおよびナフチレン、例えば、メチルフェニレン、エトキシフェニレン、ニトロフェニレン、イソプロピレン、ヒドロキシフェニレン、メルカプトフェニレン、 N,N -ジエチルアミノフェニレン、クロロフェニレン、ジプロポキシナフチレン、トリエチルナフチレン、およびそれらの類似の三価、四価および五価の核）から誘導した多価の核である。

【0235】この R^* 基は、通常、ヒドロカルビル基、好ましくは、アルキル基またはアルケニル基のような基である。しかしながら、この R^* 基は、例えば、以下のような置換基を少数で含有し得る：フェニル、シクロアルキル（例えば、シクロヘキシル、シクロペンチルなど）および非炭化水素基（例えば、ニトロ置換基、アミノ置換基、ハロ置換基（例えば、クロロ、プロモなど））、低級アルコキシ置換基、低級アルキルメルカプト置換基、オキシ置換基（すなわち、 $=O$ ）、チオ基（すなわち、 $=S$ ）、中間基(interrupting groups)（例えば、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ ）など；但し、この R^* 基の実質的に炭化水素的な性質は保持される。この炭化水素的な性質は、 R^* 基中に存在するいずれの非炭素原子も、 R^* 基の全重量の約 10% より多いことが明らかでない限り、本発明の目的上は保持されている。

【0236】 R^* 基の例には、ブチル、イソブチル、ペンチル、オクチル、ノニル、ドデシル、ドコシル、テトラコンチル、5-クロロヘキシル、4-エトキシペンチル、4-ヘキセニル、3-シクロヘキシルオクチル、4-(p -クロロフェニル)オクチル、2,3,5-トリメチルヘプチル、4-エチル-5-メチルオクチル、および以下のような重合したオレフィンから誘導される置換基が包含される：ポリクロロブレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレン共重合体、塩素化したオレフィン重合体、酸化したエチレン-プロピレン共重合体など。同様に、 Ar^* 基は、非炭化水素置換基、例えば、以下のような種々の置換基を含有し得る：低級アルコキシ基、低級アルキルメルカプト基、ニトロ基、ハロ基、4 個より少ない炭素原子を有するアルキル基またはアルケニル基、ヒドロキシ、メルカプトなど。

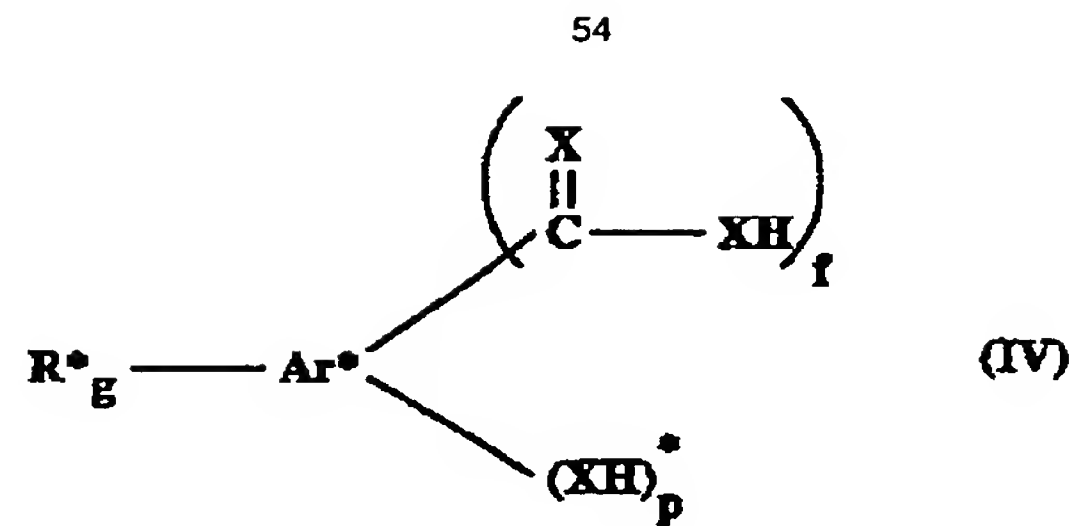
【0237】有用なカルボン酸の他の群には、次式のものがある：

【0238】

【化65】

(28)

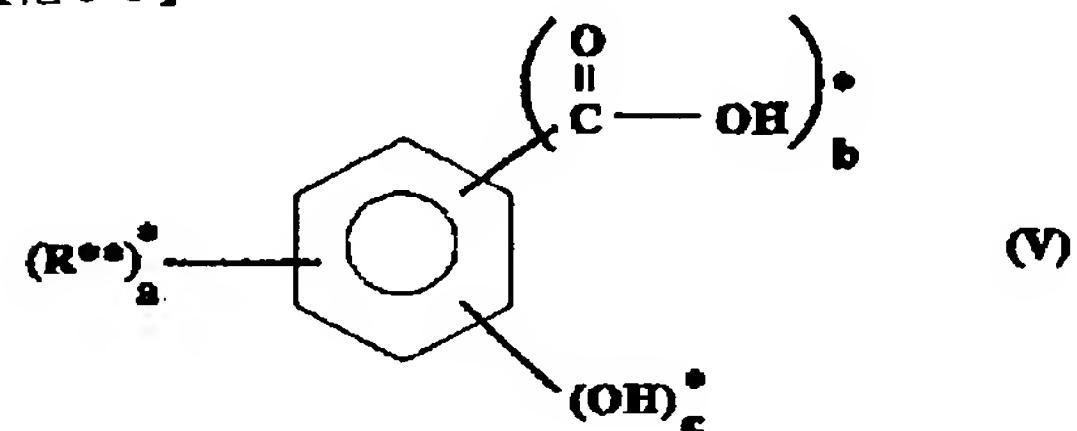
特開平7-157790



【0239】ここで、 R^* 、 X 、 Ar^* 、 f および g は、式 II I で定義のものと同じであり、そして p^* は 1～4 の整数、通常、1 または 2 である。この群のうち、実質的に好ましいクラスの油溶性カルボン酸には、次式のものがある：

【0240】

【化66】



【0241】ここで、式 V の R^{**} は、少なくとも 4 個～約 400 個の炭素原子を含有する脂肪族炭化水素基、 a^* は 1～3 の整数、 b^* は 1 または 2、 c^* は 0、1 または 2、そして好ましくは、1 であるが、但し、 R^{**} および a^* は、この酸分子が、酸 1 分子あたり、脂肪族炭化水素置換基中に、平均して、少なくとも約 12 個の脂肪族炭素原子を含有するようなものである。後者の油溶性カルボン酸の群では、脂肪族炭化水素置換されたサリチル酸であって、各脂肪族炭化水素置換基が、1 置換基あたり平均して少なくとも約 16 個の炭素原子を含有し、1 分子あたり 1 個～3 個の置換基を含有するものが、特に有用である。このようなサリチル酸から調製した塩で、この脂肪族炭化水素置換基が、重合したオレフィン、特に重合した低級 1-モノオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、エチレン/プロピレン共重合体など）から誘導されかつ約 30 個～約 400 個の炭素原子の平均炭素含量を有するものは、特に有用である。

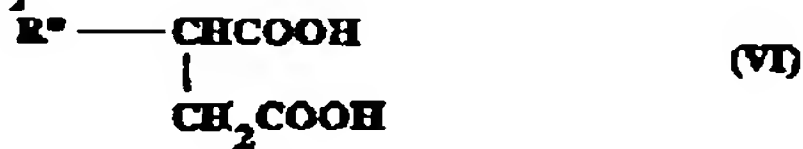
【0242】上の式 IV～V に対応するカルボン酸は、周知であるか、または当該技術分野で周知の方法に従って、調製され得る。上式で例示のタイプのカルボン酸、およびそれらのオーバーベース化金属塩の調製方法は周知であり、例えば、以下のような米国特許に開示され、その開示内容は、酸、およびそのオーバーベース化塩の調製方法に関して、本明細書中に参考として援用されている：米国特許第 2,197,832 号；第 2,197,835 号；第 2,252,662 号；第 2,252,664 号；第 2,714,092 号；第 3,410,798 号；および第 3,595,791 号。

【0243】本発明の (D) (8) を製造する際に用いられる

他のタイプのオーバーベース化カルボン酸塩には、以下の一般式のコハク酸アルケニルから誘導したものがある：

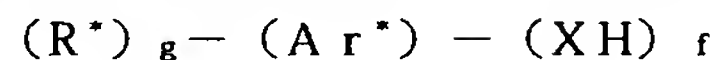
【0244】

【化67】



【0245】ここで、R*は、式IVにて上で定義のものと同一である。このような塩およびそれらの製造方法は、米国特許第3,271,130号；第3,567,637号および第3,632,510号に示され、その内容は、このことに関して、本明細書中に参考として援用されている。

【0246】上記スルホン酸、カルボン酸およびそれらの2種またはそれ以上の混合物のオーバーベース化塩の製造方法を特に記述している他の特許には、以下の米国



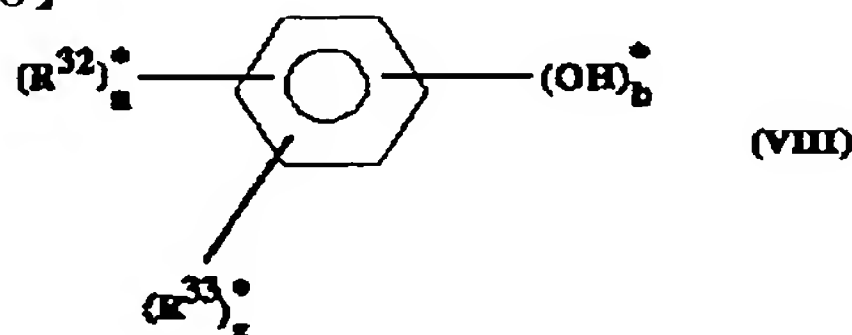
I)

ここで、R*、g、Ar*、Xおよびfは、上記と同じ意味を有し、そして式IIIに関して上で記述のような選択性を有する。式IIIに関して記述のものと同じ例もまた、適用される。

【0247】普通に利用可能なクラスのフェネートには、以下の一般式のフェノールから製造されるものがある：

【0248】

【化68】



【0249】ここで、a*は1～3の整数であり、b*は1または2の整数であり、z*は0または1であり、式VIIIのR³²は、平均して6個～約400個の脂肪族炭素原子を有するヒドロカルビルベースの置換基、そしてR³³は、低級ヒドロカルビル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基およびハロ基からなる群から選択される。

【0250】本発明での使用上、ある特定のクラスのフェネートには、上記のフェノールを、硫化剤（例えば、イオウ、ハロゲン化イオウまたは硫化塩または硫化水素塩）で硫化することにより製造した、オーバーベース化された第IIA族金属の硫化フェネートがある。これらの硫化フェネートの製造方法は、米国特許第2,680,096号；第3,036,971号；および第3,775,321号に記述され、その内容は、このことに関する開示について、本明細書中に参考として援用されている。

【0251】他の有用なフェネートには、アルキレン

特許が挙げられる：米国特許第2,501,731号；第2,616,904号；第2,616,905号；第2,616,906号；第2,616,911号；第2,616,924号；第2,616,925号；第2,617,049号；第2,777,874号；第3,027,325号；第3,256,186号；第3,282,835号；第3,384,585号；第3,373,108号；第3,365,296号；第3,342,733号；第3,320,162号；第3,312,618号；第3,318,809号；第3,471,403号；第3,488,284号；第3,595,790号；および第3,629,109号。これらの特許の開示内容は、このことに関する開示について、および、特定の適当な塩基性金属塩の開示について、本明細書に参考として援用されている：本発明の文脈では、フェノールは有機酸と考えられている。それゆえ、フェノールのオーバーベース化塩（一般には、フェネートとして知られている）もまた、本発明の(D)(8)を製造する際に有用であり、当業者に周知である。これらのフェネートが形成されるフェノールには、以下の一般式のものがある：

(VI)

（例えば、メチレン）橋で連結したフェノールから製造したものがある。これらは、典型的には、酸触媒または塩基触媒の存在下にて、単一環または複数環のフェノールと、アルデヒドまたはケトンとを反応させることにより、製造される。このような結合フェネートだけでなく、硫化フェネートもまた、米国特許第3,350,038号の特に6～8欄に詳細に記述され、その内容は、このことに関する開示について、本明細書中に参考として援用されている。

【0252】一般に、上記カルボン酸の第IIA族オーバーベース化塩は、典型的には、本発明の(D)(8)を製造する際に、有用である。

【0253】好ましい実施態様においては、(D)(8)において、上記金属オーバーベース化組成物は、以下の

(a)、(b)および(c)からなる群から選択される：

(a)アルキルフェノールの反応により誘導され、必要に応じて、ホルムアルデヒドまたは硫化剤またはそれらの混合物と反応した金属オーバーベース化フェネート：ここで、該アルキル基は、少なくとも6個の脂肪族炭素原子を有する；

(b)アルキル化アリアルスルホン酸から誘導される金属オーバーベース化スルホン酸塩：ここで該アルキル基は、少なくとも15個の脂肪族炭素原子を有する；

(c)少なくとも8個の脂肪族炭素原子を有する脂肪酸から誘導される金属オーバーベース化カルボン酸塩：

ここで、(a)、(b)、および(c)の金属は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属である。

【0254】成分(D)(8)はまた、ホウ酸塩化剤で処理される。すなわち、オーバーベース化金属のスルホン酸塩、カルボン酸塩またはフェネートのホウ酸塩化錯体であり得る。このタイプのホウ酸塩化錯体は、このオーバーベース化金属のスルホン酸塩、カルボン酸塩またはフ

ェネートを、約50℃～100℃で、ホウ酸と共に加熱することにより、調製され得る。ホウ酸の当量数は、ほぼ、この塩中の金属の当量数に等しい。

【0255】この様式で、金属オーバーベース化組成物を調製する方法は、以下の実施例により例示される。

【0256】＜実施例(D)(8)-1＞石油スルホン酸ナトリウム（平均分子量は約480）480部、水84部、および鉱油520部から本質的になる混合物を、100℃で加熱する。この混合物を、次いで、塩化カルシウムの76%水溶液86部および石灰（純度90%）72部と共に、100℃で2時間加熱し、加熱により、約0.5%より少ない水含量まで脱水し、50℃まで冷却し、メチルアルコール130部と混合し、次いで、実質的に中性となるまで、50℃で二酸化炭素を吹き込む。この混合物を、次いで、150℃まで加熱して、メチルアルコールおよび水を留去し、得られた塩基性スルホン酸カルシウムのオイル溶液を濾過する。この濾液は、16%の硫酸カルシウム灰分含量および2.5の金属比を有することが分かる。上の炭酸化した石油スルホン酸カルシウム1305部と、鉱油930部と、メチルアルコール220部と、イソブチルアルコール72部と、アミルアルコール38部との混合物を調製し、35℃まで加熱し、そして以下の操作サイクルを4回行う：90%の市販の水酸化カルシウム（90%の水酸化カルシウム）143部と混合し、そして32～39の塩基価を有するまで、この混合物を二酸化炭素で処理する。得られた生成物を、次いで、9時間にわたり、155℃まで加熱して、アルコールを除去し、そしてこの温度で濾過する。この濾液は、約40%の硫酸カルシウム灰分含量および約12.2の金属比により、特徴づけられる。

【0257】＜実施例(D)(8)-2＞アルキルベンゼンスルホン酸（分子量は470）と、アルキル化カルシウムフェネートと、低級アルコール（メタノール、ブタノールおよびペンタノール）混合物と、過剰の石灰（酸1当量あたり、5.6当量）との混合物を炭酸化することにより、炭酸化した塩基性カルシウム錯体の鉱油溶液を調製する。この溶液は、1.7%のイオウ含量、12.6%のカルシウム含量および336の塩基価を有する。この溶液950グラムに、25℃で、ポリイソブテン（分子量は1000）置換無水コハク酸（100のケン化価を有する）50グラムを加える。この混合物を攪拌し、150℃まで加熱し、その温度で0.5時間保持し、そして濾過する。この濾液は、315の塩基価を有し、そして35.4%の鉱油を含有する。

【0258】＜実施例(D)(8)-3＞ポリイソブテン置換フェノール（ここで、このポリイソブテン置換基は、約175の分子量を有する）3192部（12当量）の鉱油2400部溶液を、70℃まで加熱し、固体の水酸化ナトリウム502部（12当量）を加える。この物質に、真空下にて、162℃で窒素を吹き込んで、揮発性物質を除去し、次いで、125℃まで冷却して、40%ホルムアルデヒド水溶液465部（12当量）を加える。この混合物を、窒素下にて、146

℃まで加熱し、再び真空下にて、揮発性物質を最終的に除去する。次いで、4時間にわたり、二塩化イオウ618部（6当量）を加える。70℃で、水1000部を加え、この混合物を、1時間にわたり還流状態まで加熱する。次いで、真空下にて155℃で、全ての揮発性物質を除去し、この温度で、濾過助剤物質を加えて、その残留物を濾過する。この濾液は、3.56%のフェノール性水酸基および3.46%のイオウを含有する所望の生成物（鉱油中の59%溶液）である。

10 【0259】＜実施例(D)(8)-4＞テトラプロペニル置換フェノール3192部（12当量）と、鉱油2400部と、40%ホルムアルデヒド水溶液465部（6当量）との混合物に、82℃で45分間にわたり、50%水酸化ナトリウム水溶液960部（12当量）を加える。実施例(D)(8)-3と同様にストリップングすることにより、揮発性物質を除去し、その残留物に、3時間にわたって、二塩化イオウ618部（12当量）を加える。トルエン1000部および水1000部を加え、この混合物を、還流下にて、2時間加熱する。次いで、窒素を吹き込むことにより、180℃で揮発性物質を除去し、その中間体を濾過する。

20 【0260】このように得た中間体1950部（4当量）に、実施例(D)(8)-2のポリイソブテニル無水コハク酸135部を加える。この混合物を51℃まで加熱し、酢酸78部およびメタノール431部を加え、続いて、水酸化カルシウム325部（8.8当量）を加える。この混合物に二酸化炭素を吹き込み、158℃で窒素を吹き込んで、最終的にストリップングし、そして熱い間に、濾過助剤を用いて濾過する。この濾液は、所望の生成物の68%鉱油溶液であり、2.63%のイオウおよび22.99%の硫酸カルシウム灰分を含有する。

30 【0261】＜実施例(D)(8)-5＞アルキルサリチル酸（ここで、このアルキル基は、平均して、約18個の脂肪族炭素原子を有する）の実質的に中性のマグネシウム塩（約0.5当量）を含有する鉱油溶液を約512重量部、および約0.037当量のアルキルベンゼンスルホン酸を含有するオイル混合物約30重量部ならびに酸化マグネシウム約15重量部（約0.65当量）およびキシレン約250重量部を含む反応混合物を、フラスコに加え、そして約60℃～70℃の温度まで加熱する。この反応塊を、続いて、約85℃まで加熱し、およそ60重量部の水を加える。この反応塊を、約95℃～100℃の還流温度で、約1～1/2時間保持し、続いて、真空下にて、155℃～160℃の温度でストリップングし、そして濾過する。この濾液は、12.35%の硫酸塩灰分含量（ASTM D-874、IP 163）により特徴づけられる塩基性カルボン酸マグネシウム塩を含有し、このことは、この塩が化学量論的な当量の200%のマグネシウムを含有することを示している。

40 【0262】(D)(9)カルボン酸分散剤組成物
本発明の組成物は、その分子構造内に、以下の(i)および(ii)が存在することにより特徴づけられる(D)(9)少な
50

くとも1種のカルボン酸分散剤を含有する：(i)アシル基、アシルオキシ基またはヒドロカルビルイミドイル基から選択される少なくとも1個の極性基、および(ii)窒素原子または酸素原子が該基(i)に直接結合している少なくとも1個の基であって、該窒素原子または酸素原子はまた、ヒドロカルビル基にも結合している。この極性基(i)の構造は、International Union of Pure and Applied Chemistryにより定義され、以下である(R^{34} は、炭化水素基または類似の基を表す)：アシル：

【0263】

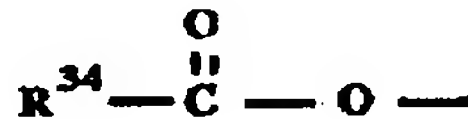
【化69】



【0264】アシルオキシ：

【0265】

【化70】



【0266】ヒドロカルビルイミドイル：

【0267】

【化71】



【0268】基(ii)は、好ましくは、その中の窒素原子または酸素原子が該極性基に直接結合している少なくとも1個の基であって、該窒素原子または酸素原子はまた、炭化水素基または置換炭化水素基（特に、アミノ置換、アルキルアミノ置換、ポリアルキレンアミノ置換、ヒドロキシ置換またはアルキレンオキシ置換された炭化水素基）にも結合している。基(ii)に関して、この分散

第3,172,892号

第3,341,542号

第3,630,904号

第3,219,666号

第3,444,170号

第3,787,374号

第3,272,746号

第3,454,607号

第4,234,435号

第3,316,177号

第3,541,012号。

【0271】(D)(9)として有用なカルボン酸エステル分散剤もまた、先行文献に記述されている。このような分散剤を記述している特許の例には、米国特許第3,381,022号；第3,522,179号；第3,542,678号；第3,957,855号；および第4,034,038号が包含される。アシル化剤と、アルコールおよびアミンまたはアミノアルコールとの反応により調製されるカルボン酸分散剤は、例えば、米国特許第3,576,743号および第3,632,511号に記述されている。

【0272】上の米国特許の内容は、成分(D)(9)として有用なカルボン酸分散剤の調製の教示について、参考として本明細書中に明白に援用されている。

【0273】本発明で有用な(D)(9)を調製する1方法は、米国特許第3,219,666号に、一部例示されている。これらの内容は、コハク酸アシル化剤の調製に関して、その教示が本明細書に明白に参考として援用されてい

剤は、好都合には、「窒素架橋された分散剤」および「酸素架橋された分散剤」として分類され、ここで、極性基(i)に直接結合した原子は、それぞれ、窒素または酸素である。

【0269】一般に、このカルボン酸分散剤は、炭化水素置換されたコハク酸生成化合物（ここでは、時には、「コハク酸アシル化剤」と呼ばれる）と、この酸生成化合物1当量あたり、少なくとも約1/2当量の、有機ヒドロキシ化合物との、または窒素基に結合した少なくとも1個の水素を含有するアミンとの、または該ヒドロキシ化合物およびアミンの混合物との反応により、調製され得る。該コハク酸生成化合物は、上記置換基中に、平均して、少なくとも約50個の脂肪族炭素原子を含有し、そしてコハク酸、その無水物、エステルおよびハロゲン化合物からなる群から選択される。好適な実施態様においては、上記(D)(9)において、コハク酸生成化合物の炭化水素置換基は、約700～約10,000の範囲内のMn値を有するポリオレフィンから誘導される。この方法で得られるカルボン酸分散剤(D)(9)は、通常、その正確な組成が容易に同定できない錯体混合物である。この窒素含有カルボン酸分散剤は、時には、「アシル化アミン」と呼ばれる。このアシル化剤とアルコールとの反応により得られる組成物は、時には、「カルボン酸エステル分散剤」と呼ばれる。このカルボン酸分散剤(D)(9)は、油性であるか、または本発明のオイル含有の潤滑機能流体に溶解性であるか、いずれかである。

【0270】本発明の組成物中で、成分(D)(9)として有用な溶解性の窒素含有カルボン酸分散剤は、当該技術分野で周知であり、以下を含めた多くの米国特許に記述されている：

この方法は、好都合には、「2段階方法」として示される。この方法には、まず、ポリアルケンの各分子量あたり、平均して、少なくとも約1個の塩素基が存在するまで、このポリアルケンを塩素化することが包含される。（本発明の目的上、このポリアルケンの分子量は、Mn値に相当する重量である）。塩素化は、塩素化ポリアルケンに所望量の塩素が含有されるまで、このポリアルケンを塩素ガスと単に接触させることを包含する。塩素化は、一般に、約75℃～約125℃の温度で行われる。この塩素化方法で希釈剤が用いられるなら、それは、それ自体、容易にはさらに塩素化されないものであるべきである。多価塩素化されたおよび過塩素化されたおよび／またはフッ素化されたアルカンおよびベンゼンは、適当な希釈剤の例である。

【0274】2段階塩素化方法の第2段階は、本発明の目的上、通常、約100℃～約200℃の範囲内の温度で、こ

の塩素化ポリアルケンとマレイン酸反応成分とを反応させることである。マレイン酸反応成分に対する塩素化ポリアルケンのモル比は、通常、約1:1である。(本発明の目的上、塩素化ポリアルケンのモル数は、塩素化されていないポリアルケンのMn値に相当する塩素化ポリアルケンの重量である)。しかしながら、化学量論的に過剰なマレイン酸反応成分は用いられ得、例えば、1:2のモル比が用いられ得る。この塩素化工程中に、ポリアルケン1分子あたり、平均して、約1個より多い塩素基が導入されるなら、塩素化ポリアルケン1分子あたり、1モルより多いマレイン酸反応成分が反応し得る。このような状況のために、マレイン酸反応成分に対する塩素化ポリアルケンの比は、当量で記述するほうが良い。

(本発明の目的上、塩素化ポリアルケンの当量は、Mn値を、塩素化ポリアルケン1分子あたりの塩素基の平均数で割った値に相当する重量であり、これに対して、マレイン酸反応成分の当量は、その分子量である)。それゆえ、マレイン酸反応成分に対する塩素化ポリアルケンの比は、過剰のマレイン酸反応成分、例えば、約5重量%~約25重量%過剰の量を与えることが、通常、望ましいことを理解して、通常、各モルの塩素化ポリアルケンに対し、約1当量のマレイン酸反応成分から、各当量の塩素化ポリアルケンに対し、約1当量までのマレイン酸反応成分を提供する値である。未反応の過剰なマレイン酸反応成分は、通常、真空下にて、反応生成物からストリップングされ得るか、または以下で説明する方法のさらに別の工程で、反応し得る。

【0275】得られたポリアルケン置換コハク酸アシル化剤は、もし所望数のコハク酸基が生成物中に存在していないなら、必要に応じて、再び塩素化される。これに続く塩素化の際に、第2段階に由来の過剰のマレイン酸反応成分が存在するなら、この過剰量は、この引き続いた塩素化中に、追加の塩素を導入するにつれて、反応する。そうでなければ、別の塩素化段階中および/またはそれに続いて、追加のマレイン酸反応成分が導入される。この技術は、置換基の1当量あたりのコハク酸基の全数が所望レベルに達するまで、繰り返され得る。

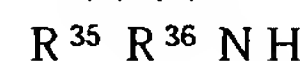
【0276】本発明で有用な(D)(9)を調製する他の方法は、米国特許第3,912,764号および英国特許第1,440,219号に記述の方法を利用し、両方の内容は、その方法に関する教示について、本明細書に明白に参考として援用されている。その方法に従って、このポリアルケンおよびマレイン酸反応成分は、「直接アルキル化」方法にて、それらを共に加熱することにより、まず反応する。直接のアルキル化工程が完結すると、この反応混合物に塩素が導入され、残りの未反応マレイン酸反応成分の反応が促進される。これらの特許に従って、この反応では、各モルのオレフィン性モノマー(すなわち、ポリアルケン)に対し、0.3~2モルまたはそれ以上の無水マレイン酸が用いられる。この直接のアルキル化工程は、180

℃~250℃の温度で行われる。塩素導入段階中は160℃~225℃の温度が使用される。本発明の置換コハク酸アシル化剤を調製するためにこの方法を利用する際に、ポリアルケンの各当量あたり、最終生成物に少なくとも1.3個のコハク酸基を導入するのに十分な量のマレイン酸反応成分および塩素を用いる必要がある。

【0277】(D)(9)を調製する他の方法は、いわゆる「1段階」方法である。この方法は、米国特許第3,215,707号および第3,231,587号に記述されている。両方の特許の内容は、この方法に関する教示について、本明細書に明白に参考として援用されている。

【0278】基本的には、この1段階方法は、ポリアルケンおよびマレイン酸反応成分の混合物(これは、本発明の所望の置換コハク酸アシル化剤を得るのに必要な量の両成分を含有する)を調製することを包含する。このことは、各当量の置換基に対し少なくとも1個のコハク酸基が存在し得るように、各モルのポリアルケンに対し、少なくとも1モルのマレイン酸反応成分が存在しなければならないという意味である。次いで、温度を少なくとも約140℃に維持しつつ、通常、攪拌しながら塩素ガスを通すことにより、この混合物に塩素が導入される。

【0279】このコハク酸生成化合物と反応して窒素含有組成物(D)(9)を形成するアミンは、モノアミンおよびポリアミンであり得る。このモノアミンおよびポリアミンは、その構造内に、少なくとも1個のH-N<基が存在することにより、特徴づけられるべきである。従って、これらは、少なくとも1個の第一級アミノ基(すなわち、H₂N-)または第二級アミノ基(すなわち、H-N<)を有する。これらのアミンは、脂肪族、環状脂肪族、芳香族または複素環であり得、これには、脂肪族で置換された環状脂肪族アミン、脂肪族で置換された芳香族アミン、脂肪族で置換された複素環アミン、環状脂肪族で置換された脂肪族アミン、環状脂肪族で置換された芳香族アミン、環状脂肪族で置換された複素環アミン、芳香族で置換された脂肪族アミン、芳香族で置換された環状脂肪族アミン、芳香族で置換された複素環で置換された脂環族アミンおよび複素環で置換された芳香族アミンが含まれ、飽和または不飽和であり得る。これらのアミンはまた、このアミンと、本発明のアシル化試薬との反応を著しく妨げない限り、非炭化水素置換基または基を含有し得る。このような非炭化水素置換基または基には、低級アルコキシ基、低級アルキルメルカプト基、ニトロ基、および-O-や-S-のような中間基(例えば、-CH₂CH₂-X-CH₂CH₂- (ここで、Xは-O-または-S-である)のような基)が挙げられる。一般に、このアミン(D)(9)は、次式により特徴づけられ得る:



ここで、R³⁵ およびR³⁶ は、それぞれ独立して、水素または炭化水素基、アミノ置換炭化水素基、ヒドロキシ置換

炭化水素基、アルコキシ置換炭化水素基、アミノ基、カルバミル基、チオカルバミル基、グアニル基およびアシルイミドイル基であるが、但し、 R^{35} および R^{36} の 1 個だけが、水素であり得る。

【0280】この後でさらに詳しく記述する分枝状ポリアルキレンポリアミン、ポリオキシアルキレンポリアミン、および高分子量のヒドロカルビル基で置換されたアミンを除いて、このアミンは、通常、全体で約40個より少ない炭素原子、一般に、全体で約20個より少ない炭素原子を含有する。

【0281】脂肪族モノアミンは、モノ脂肪族置換アミンおよびジ脂肪族置換アミンを包含する。ここで、この脂肪族基は、飽和または不飽和、および直鎖または分枝鎖であり得る。それゆえ、これらモノアミンは、第一級または第二級の脂肪族アミンである。このようなアミンには、例えば、モノーおよびジアルキル置換アミン、モノーおよびジアルケニル置換アミン、および 1 個の N-アルケニル置換基と 1 個の N-アルキル置換基とを有するアミンなどが包含される。これら脂肪族モノアミン中の全炭素原子数は、先に述べたように、通常、約40個を越えず、普通は、約20個を越えない。このようなモノアミンの特定の例には、エチルアミン、ジエチルアミン、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、アリルアミン、イソブチルアミン、ココアミン、ステアリルアミン、ラウリルアミン、メチルラウリルアミン、オレイルアミン、N-メチルオクチルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミンなどが包含される。環状脂肪族で置換された脂肪族アミン、芳香族で置換された脂肪族アミン、および複素環で置換された脂肪族アミンの例には、2-（シクロヘキシル）-エチルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミンおよび3-（フリルプロピル）アミンが包含される。

【0282】環状脂肪族モノアミンは、環式の環構造中にて、炭素原子を介してアミノ窒素に直接結合した 1 個の環状脂肪族置換基を有するモノアミンである。環状脂肪族モノアミンの例には、シクロヘキシルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキセニルアミン、シクロペンテニルアミン、N-エチルシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどが包含される。脂肪族で置換された環状脂肪族モノアミン、芳香族で置換された環状脂肪族モノアミン、および複素環で置換された環状脂肪族モノアミンの例には、プロピル置換シクロヘキシルアミン、フェニル置換シクロペンチルアミンおよびピラニル置換シクロヘキシルアミンが包含される。

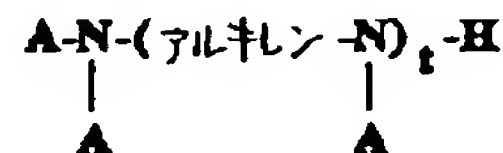
【0283】芳香族アミンには、その芳香環構造の炭素原子がアミノ窒素に直接結合したモノアミンが挙げられる。この芳香環は、通常、一核性（mononuclear）の芳香環（すなわち、ベンゼンから誘導される環）であるが、しかし、縮合芳香環、特にナフタレンから誘導される環が含まれていてもよい。芳香族モノアミンの例に

は、アニリン、ジ（p-メチルフェニル）アミン、ナフチルアミン、N-N-ジブチルアニリンなどが含まれる。脂肪族で置換された芳香族モノアミン、環状脂肪族で置換された芳香族モノアミンおよび複素環で置換された芳香族モノアミンの例には、p-エトキシアニリン、p-ドデシルアニリン、シクロヘキシル置換ナフチルアミンおよびチエニル置換アニリンがある。

【0284】(D) (9) が誘導されるポリアミンには、主として、大部分が次式に相当するアルキレンアミンが挙げられる：

【0285】

【化72】



【0286】ここで、 t は、好ましくは、約10より小さい整数、 A は、水素基、または好ましくは、約30個までの炭素原子を有する実質的な炭化水素基、そしてアルキレン基は、好ましくは、約8個より少ない炭素原子を有する低級アルキレン基である。このアルキレンアミンには、主として、メチレンアミン、エチレンアミン、ヘキシレンアミン、ヘプチレンアミン、オクチレンアミン、他のポリメチレンアミンが挙げられる。これらは、以下により特に例示される：エチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、デカメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ジ（ヘプタメチレン）トリアミン、トリプロピレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、トリメチレンジアミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジ（トリメチレン）トリアミン。2種またはそれ以上の上記アルキレンアミンの縮合により得られる高級な同族体も、同様に有用である。

【0287】エチレンアミンは、特に有用である。これらは、「エチレンアミン」の表題で、Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk and Othmer、第5巻、pp.898~905、Interscience Publishers、ニューヨーク(1950)) に、ある程度詳細に記述されている。このような化合物は、アルキレンクロライドとアンモニアとの反応により、最も都合よく調製される。この反応により、アルキレンアミンの錯体混合物がある程度生成し、これには、ピペラジンのような環状の縮合生成物が含まれる。これらの混合物は、本発明の工程での使用が見出されている。他方、純粋なアルキレンアミンを用いることによっても、極めて望ましい生成物が得られる。経済性だけでなく、得られる生成物の効率という理由から、特に有用なアルキレンアミンには、エチレンクロライドとアンモニアとの反応により調製されテトラエチレンペンタミンの組成に相当する組成を有するエチレンアミンの混合物がある。

【0288】ヒドロキシアルキル置換アルキレンアミン（すなわち、窒素原子上に1個またはそれ以上のヒドロ

キシアルキル置換基を有するアルキレンアミン)は、同様に、ここでの使用が考慮されている。このヒドロキシアルキル置換アルキレンアミンは、好ましくは、このアルキル基が低級アルキル基(すなわち、約6個より少ない炭素原子を有する基)であるものである。このようなアミンの例には、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、モノ(ヒドロキシプロピル)ピペラジン、ジ-ヒドロキシプロピル置換テトラエチレンペンタミン、N-(3-ヒドロキシプロピル)テトラメチレンジアミンおよび2-ヘプタデシル-1-(2-ヒドロキシエチル)イミダゾリンが含まれる。

【0289】コハク酸生成化合物と上記アミンとの反応により得られる窒素含有組成物(D)(9)は、アミン塩、アミド、イミド、イミダゾリンだけでなくそれらの混合物であり得る。この窒素含有組成物(D)(9)を調製するために、1種またはそれ以上のコハク酸生成化合物、および1種またはそれ以上のアミンが、必要に応じて、通常液状で実質的に不活性の有機液体溶媒/希釈剤の存在下に、高温(一般に、約80℃から、混合物または生成物の分解点までの範囲の温度)で加熱される。通常、約100℃から約300℃までの範囲の温度が利用されるが、但し、300℃は分解点を越えないことが必要である。好適な実施態様においては、上記コハク酸生成化合物と反応するアミンは、ポリアミンである。

【0290】このコハク酸生成化合物およびアミンは、酸生成化合物1当量あたり、少なくとも約1/2当量のアミンを与えるのに十分な量で、反応する。一般に、存在するアミンの最大量は、コハク酸生成化合物1当量あたり、約2モルのアミンとなる。本発明の目的上、1当量のアミンは、アミンの全重量に相当する量を、存在する窒素原子の全数で割った値である。それゆえ、オクチルアミンは、その分子量に等しい当量を有する；エチレンジアミンは、その分子量の1/2に等しい当量を有する；そして、アミノエチルピペラジンは、その分子量の1/3に等しい当量を有する。コハク酸生成化合物の当量数は、その中に存在するコハク酸基の数で変わり、一般に、アシル化試薬中の各コハク酸基に対し、2当量のアシル化試薬が存在する。カルボニル官能性の数値(例えば、酸価、ケン化価)を決定するためには、従来の方法が用いられ得る。それゆえ、アシル化試薬の当量数は、アミンとの反応に利用される。コハク酸生成化合物とアミンとの反応により、本発明の窒素含有組成物を調製する方法のさらに詳細な説明および実施例は、例えば、米国特許第3,172,892号；第3,219,666号；第3,272,746号および第4,234,435号に含まれており、その開示内容は、本明細書に参考として援用されている。

【0291】以下の実施例は、本発明で有用なカルボン酸分散剤組成物の調製方法を例示する：

＜実施例(D)(9)-1＞塩素化ポリイソブチレンと無水マレイン酸とを200℃で反応させることにより、ポリイソブテニル無水コハク酸を調製する。このポリイソブテニル基は、850の平均分子量を有し、得られるアルケニル無水コハク酸は、113の酸価(これは、500の当量に相当する)を有することが分かっている。このポリイソブテニル無水コハク酸500グラム(1当量)、およびトルエン160グラムの混合物に、室温にて、ジエチレントリアミン35グラム(1当量)を加える。この添加を、15分間にわたり、少しずつ行くと、初期の発熱反応により、温度は50℃まで上昇する。次いで、この混合物を加熱し、そしてこの混合物から、水-トルエン共沸混合物を蒸留する。もはや水が留出しなくなると、この混合物を、減圧下にて150℃まで加熱して、トルエンを除去する。この残留物を鉱油350グラムで希釈すると、この溶液は、1.6%の窒素含量を有することが分かる。

【0292】(D)(10)窒素含有有機組成物

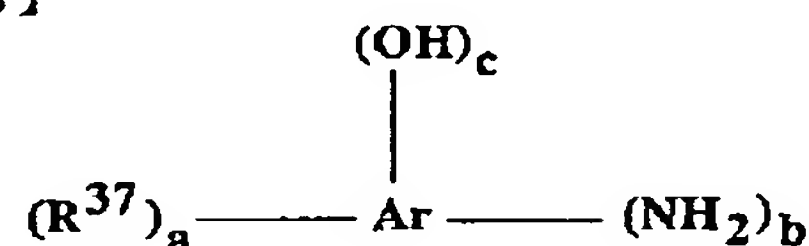
以下の(a)および(b)を包含する窒素含有有機組成物が使用され得る：

(a)少なくとも10個の脂肪族炭素原子の置換基を有するアシル化窒素含有化合物であって、該化合物は、カルボン酸アシル化剤と、少なくとも1個の-NH基を含有する少なくとも1種のアミノ化合物とを反応させることにより、製造され、該アシル化剤は、イミド結合、アミド結合、アミジン結合またはアシルオキシアンモニウム結合を介して、該アミノ化合物と結合され、該アシル化剤は、12個～約30個の炭素原子を有する少なくとも一種のモノカルボン酸またはポリカルボン酸、またはそれらの反応成分等価物であり得；および

(b)以下の一般式の少なくとも1種のアミノフェノール：

【0293】

【化73】



【0294】ここで、R³⁷は、少なくとも10個、好ましくは約30個～約750個の脂肪族炭素原子を有する実質的に飽和な炭化水素ベースの基；a、bおよびcは、それぞれ独立して、1から、Ar中に存在する芳香核の数の3倍までの整数であるが、但し、a、bおよびcの合計は、Arの満たされていない原子価を越えない；そしてArは、以下からなる群から選択された0個～3個の任意の置換基を有する芳香族部分である：低級アルキル、低級アルコキシル、ニトロ、ハロ、または2種またはそれ以上の該置換基の組合せ。

【0295】この窒素含有有機組成物では、(a)：(b)の重量比は、(50～95)：(50～5)、好ましくは、(50

～75) : (50～25)、最も好ましくは、(50～60) : (50～40) である。

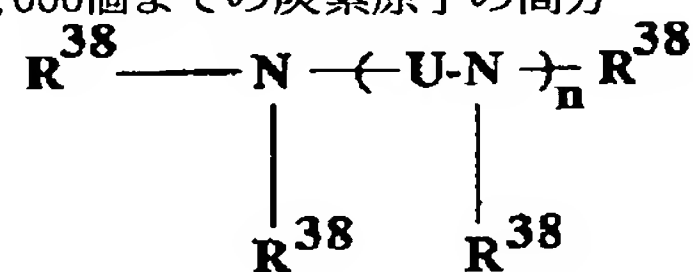
【0296】好適な実施態様においては、上記(D)(10)(b)において、 R^{37} は、約750個までの炭素原子を含有し、Arに結合した任意の置換基は存在しない。

【0297】好適な実施態様においては、上記(D)(10)(b)において、 R^{37} は、アルキル基またはアルケニル基である。

【0298】好適な実施態様においては、上記(D)(10)(b)において、 R^{37} は、約30個～約750個の脂肪族炭素原子を含有し、そして $C_2 \sim C_{10}$ オレフィンのホモポリマーまたはインターポリマーから製造される。

【0299】好適な実施態様においては、上記(D)(10)(b)において、 R^{37} は、少なくとも約30個から約750個までの炭素原子を有するアルキル基またはアルケニル基であり、 $C_2 \sim C_{10}$ 1-モノオレフィンのホモポリマーまたはインターポリマーから誘導される。

【0300】少なくとも10個の脂肪族炭素原子を有する置換基 R^{37} を有し、カルボン酸アシル化剤とアミノ化合物とを反応させることにより製造した多くのアシル化窒素含有化合物は、当業者に周知である。このような組成物では、このアシル化剤は、イミダゾリンイミド結合、アミド結合、アミジン結合またはアシルオキシアンモニウム結合により、アミノ化合物と結合している。10個の脂肪族炭素原子、好ましくは、30個の脂肪族炭素原子を有する置換基は、分子のカルボン酸アシル化剤から誘導した部分か、または分子のアミノ化合物から誘導した部分のいずれかにて、存在し得る。しかしながら、好ましくは、この置換基は、アシル化剤部分に存在する。このアシル化剤は、ギ酸およびそのアシル化誘導体から、5,000個、10,000個または20,000個までの炭素原子の高分

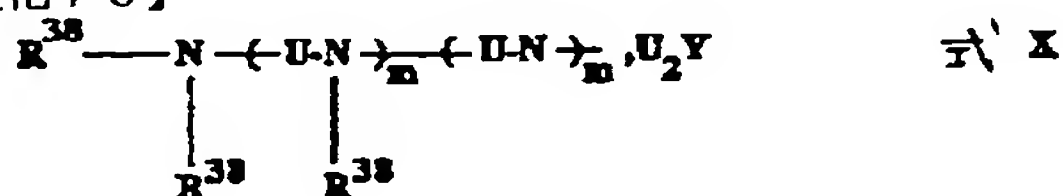


【0303】ここで、各 R^{38} は、独立して、水素原子、低級アルキル基、低級ヒドロキシアルキル基、または C_{1-12} 炭化水素ベースの基であるが、但し、少なくとも1個の R^{38} は水素原子、 n は1～10の整数であり、そして U は、 C_{2-10} アルキレン基である；

(2) 次式の複素環置換ポリアミン：

【0304】

【化75】



【0305】ここで、 R^{38} および U は、この上で定義のものと同じであり、 m は、0または1～10の整数、 m は、

子量脂肪族置換基を有するアシル化剤に変化し得る。このアミノ化合物は、アンモニアそれ自体から、約30個までの炭素原子の脂肪族置換基を有するアミンまで変化し得る。この実質的に飽和で炭化水素ベースの置換基 R^{37} のさらに詳細な説明は、米国特許第4,724,091号に見いだされ、その内容は、ここに参考として援用されている。

【0301】本発明の組成物を製造する際に有用なアシル化アミノ化合物の典型的なクラスは、少なくとも10個の炭素原子の脂肪族置換基を有するアシル化剤と、少なくとも1個の-NH基が存在することに特徴がある窒素化合物とを反応させることにより、製造されるものである。典型的には、このアシル化剤は、モノカルボン酸またはポリカルボン酸（またはそれらの反応性等価物）

（例えば、置換コハク酸または置換プロピオン酸）であり、そしてこのアミノ化合物は、ポリアミンまたはポリアミン混合物、最も典型的には、エチレンポリアミン混合物である。このようなアシル化剤中の脂肪族置換基 R^{37} は、しばしば、少なくとも約50個から約400個までの炭素原子を有する。この脂肪族置換基 R^{37} は、単独重合したまたはインターポリマー化した C_{2-10} 1-モノオレフィンまたは両者の混合物から誘導される。通常、 R^{37} は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、ブチレンおよびそれらの混合物のホモポリマーまたはインターポリマーから誘導される。典型的には、それは、重合したイソブテンから誘導される。これらのアシル化化合物を製造する際に有用なアミノ化合物の例には、以下がある：

(1) 以下の一般式のポリアルキレンポリアミン：

【0302】

【化74】

式 IX

1～10の整数であり、そして Y は、酸素または二価のイオウ原子または $N-R^{38}$ 基である；そして

(3) 以下の一般式の芳香族ポリアミン：

$Ar (NR^{38}{}_2)_y$ 式XI

ここで、 Ar は、6個～約20個の炭素原子の芳香核、各 R^{38} は、この上で定義のものと同じであり、そして y は、2～約8である。このポリアルキレンポリアミン(1)の特定の例には、エチレンジアミン、テトラ（エチレン）ペンタミン、トリ（トリメチレン）テトラミン、1,2-プロピレンジアミンなどがある。この複素環置換ポリアミン(2)の特定の例には、 N -2-アミノエチルピペラジン、 N -2および N -3アミノプロピルモルホリン、 N -3-（ジメチルアミノ）プロピルピペラジンなどがある。この芳香族ポリアミン(3)の特定の例には、種々の異性体フェニレ

ンジアミン、種々の異性体ナフチレンジアミンなどがある。

【0306】有用なアシル化窒素化合物は、多くの特許に記述されており、これには、米国特許第3,172,892号；第3,219,666号；第3,272,746号；第3,310,492号；第3,341,542号；第3,444,170号；第3,455,831号；第3,455,832号；第3,576,743号；第3,630,904号；第3,632,511号；および第3,804,763号が挙げられる。このクラスの典型的なアシル化窒素含有化合物には、ポリ（イソブテン）置換無水コハク酸アシル化剤（例えば、無水物、酸、エステルなど；ここで、このポリ（イソブテン）置換基は、約50個から約400個の間の炭素原子を有する）と、エチレンポリアミンの混合物（これは、エチレンポリアミン1個あたり3個〜約7個のアミノ窒素原子および約1個〜約6個のエチレン単位を有し、アンモニアと塩化エチレンとの縮合により製造される）とを反応させることにより、製造したものがある。このタイプのアシル化アミノ化合物の広範な開示により、この調製の本質および方法をさらにここで論じる必要はない。その代わりに、上記米国特許の内容は、アシル化アミノ化合物およびそれらの調製方法の開示について、本明細書に参考として援用されている。

【0307】このクラスに属する他のタイプのアシル化窒素化合物には、上記アルキレンアミンと、上記置換コハク酸またはその無水物、および2個〜約22個の炭素原子を有する脂肪族モノカルボン酸とを反応させることにより、製造したものがある。これらのタイプのアシル化窒素化合物では、モノカルボン酸に対するコハク酸のモル比は、約1:0.1〜約1:1の範囲である。典型的なモノカルボン酸には、ギ酸、酢酸、ドデカン酸、ブタン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸として知られているステアリン酸異性体の市販混合物、トリル酸などがある。このような物質は、米国特許第3,216,936号および第3,250,715号にさらに十分に記述され、これらの開示内容は、このことに関して、本明細書に参考として援用されている。

【0308】さらに他のタイプのアシル化窒素化合物には、約12個〜30個の炭素原子を有する少なくとも1種のモノカルボン酸、例えば、脂肪モノカルボン酸、またはそれらの反応等価物と、2個〜約8個のアミノ基を含有する上記アルキレンアミン（典型的には、エチレンポリアミン、プロピレンポリアミンまたはトリメチレンポリアミン）またはそれら混合物、および反応の生成物がある。この脂肪モノカルボン酸は、一般に、12個〜30個の炭素原子を含有する直鎖または分枝鎖の脂肪カルボン酸の混合物またはそれらの反応成分等価物である。広く用いられるタイプのアシル化窒素化合物は、上記アルキレンポリアミンと、5〜約30モルパーセントの直鎖酸および約70〜約95モルパーセントの分枝鎖脂肪酸を有する脂肪酸の混合物とを反応させることにより、製造される。

市販の混合物には、イソステアリン酸として商業上広く知られているものがある。これらの混合物は、米国特許第2,812,342号および第3,260,671号に記述のように、不飽和脂肪酸の二量化による副生成物として製造される。

【0309】この分枝鎖脂肪酸にはまた、フェニルステアリン酸およびシクロヘキシルステアリン酸およびクロロステアリン酸が包含され得る。分枝鎖脂肪カルボン酸／アルキレンポリアミン生成物は、当該技術分野で広範に記述されている。例えば、米国特許第3,110,673号；第3,251,853号；第3,326,801号；第3,337,459号；第3,405,064号；第3,429,674号；第3,468,639号；第3,857,791号を参照せよ。これらの特許の内容は、脂肪酸／ポリアミン縮合物、およびそれらの潤滑油調製物中での使用の開示について、本明細書に参考として援用されている。

【0310】このアミノフェノールの芳香族部分Arは、単一の芳香核（例えば、ベンゼン核、ピリジン核、チオフェン核、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン核など）、または多核芳香族部分であり得る。このような多核部分は、縮合タイプであり得る；すなわち、ここで、少なくとも1個の芳香核は、他の核と2点で縮合しており、例えば、これらは、ナフタレン、アントラセン、アザナフタレンなどに見いだされる。他方、このような多核芳香族部分は、少なくとも2個の核（単核または多核のいずれか）が互いに架橋結合を介して結合している結合タイプであり得る。このような架橋結合は、以下からなる群から選択され得る：炭素-炭素単一結合、エーテル結合、ケト結合、スルフィド結合、2個〜6個のイオウ原子を有するポリスルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、メチレン結合、アルキレン結合、ジ（低級アルキル）メチレン結合、低級アルキレンエーテル結合、アルキレンケト結合、低級アルキレンイオウ結合、2個〜6個の炭素原子を有する低級アルキレンポリスルフィド結合、アミノ結合、ポリアミノ結合、およびこのような二原子架橋結合の混合物。ある場合には、Ar内の芳香核間にて、1個より多い架橋結合が存在し得る。例えば、フルオレン核は、メチレン結合および共有結合の両方に結合した2個のベンゼン核を有する。このような核は、3個の核を有すると考えられるが、しかし、それらの2個だけは芳香族である。しかしながら、通常、Arは、芳香核それ自体（プラス、存在する低級アルキル置換基またはアルコキシ置換基）では、炭素原子だけが存在する。

【0311】Ar中の芳香核の数は、単一タイプ、縮合タイプ、結合タイプのいずれであれ、このアミノフェノールのa、bおよびcの整数値を決定する際に、役割を果たす。例えば、Arが単一の芳香核を含有するとき、a、bおよびcは、それぞれ独立して、1〜4である。Arが2個の芳香核を含有するとき、a、bおよびcは、それぞれ、1〜8の整数、すなわち、存在する芳香核の数

(ナフタレンでは2)の3倍までであり得る。3核のAr部分では、a、bおよびcは、それぞれ、1~12の整数であり得る。例えば、Arがビフェニル部分またはナフチル部分のとき、a、bおよびcは、それぞれ独立して、1~8の整数であり得る。a、bおよびcの値は、明らかに、その合計が、Arの満たされていない原子価の全数を越え得ないという事実により、限定される。

【0312】Ar部分であり得る単一環の芳香核は、以下の一般式により表され得る：

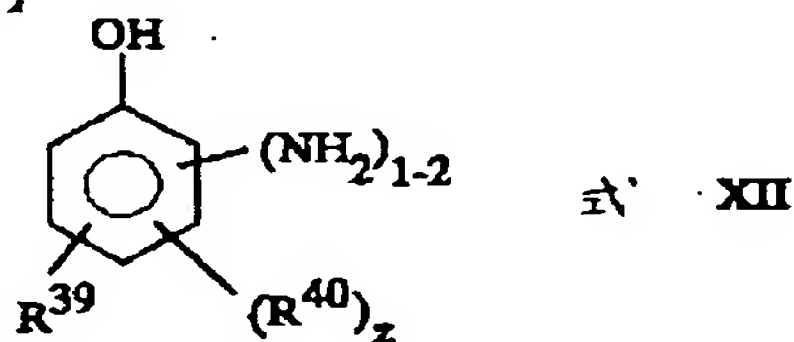
ar (Q)_m

ここで、arは、4個~10個の炭素を有する単一環の芳香核(例えば、ベンゼン)を表し、各Qは、独立して、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、またはハロゲン原子を表し、そしてmは、0~3である。本明細書および特許請求の範囲で用いられるように、「低級の」とは、7個またはそれより少ない炭素原子を有する基(例えば、低級アルキル基および低級アルコキシ基)を表す。ハロゲン原子には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる；通常、このハロゲン原子は、フッ素原子および塩素原子である。

【0313】このアミノフェノール式の検討から理解できるように、このアミノフェノールは、以下の各置換基の少なくとも1個を含有する：水酸基、上で定義のR³⁷基、および第一級アミノ基、-NH₂。上述の各基は、Ar部分の芳香核の一部である炭素原子に結合しなければならない。しかしながら、もし1個より多い芳香核が、このAr部分に存在するなら、それらはそれぞれ同じ芳香環に結合する必要はない。好ましい実施態様では、このアミノフェノールは、先の置換基を各1個含有するが(すなわち、a、bおよびcは、それぞれ1である)、単一の芳香環、最も好ましくは、ベンゼンである。好ましいクラスのアミノフェノールは、次式により表され得る：

【0314】

【化76】



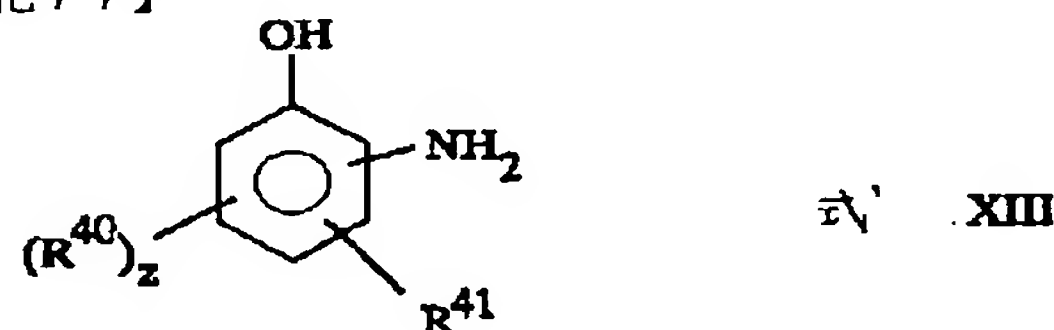
【0315】ここで、このR³⁹基は、約30個~約400個の脂肪族炭素原子を有する実質的に飽和な炭化水素ベースの基であり、水酸基に対しオルト位またはパラ位に位置している。R⁴⁰は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子であり、そしてzは0または1である。通常、zは0であり、そしてR³⁹は、実質的に飽和の純粋なヒドロカルビル脂肪族基であり、好ましくは少なくとも約50個の炭素原子を有する純粋なヒドロカルビル脂肪族基であり、そしてC₂₋₁₀の1-モノ

オレフィンおよびそれらの混合物からなる群から選択されるオレフィンの重合体またはインターポリマーから製造される。しばしば、これは、-OH置換基に対しパラ位のアルキル基またはアルケニル基である。しばしば、これらの好ましいアミノフェノールでは、1個だけのアミノ基、すなわち-NH₂が存在するが、2個存在してもよい。

【0316】さらに好ましい実施態様では、このアミノフェノールは以下の式を有する：

10 【0317】

【化77】



【0318】ここで、R⁴¹は、ホモポリマー化したまたはインターポリマー化したC₂₋₁₀ 1-オレフィンから誘導され、平均して、約30個~約400個までの脂肪族炭素原子を有し、そしてR⁴⁰およびzは、上で定義のものと同じである。通常、R⁴¹は、エチレン、プロピレン、ブチレンおよびそれらの混合物から誘導される。典型的には、R⁴¹は、重合したブテンから誘導される。しばしば、R⁴¹は、少なくとも約50個の脂肪族炭素原子を有し、そしてzは0である。

【0319】このアミノフェノールは、多くの合成経路により調製され得る。これらの経路は、用いられるタイプの反応、および使用される順序で、変えられ得る。例えば、芳香族炭化水素(例えば、ベンゼン)は、アルキル化剤(例えば、重合したオレフィン)でアルキル化され、アルキル化芳香族中間体を形成し得る。この中間体は、次いで、例えば、硝酸塩で処理されて、ポリニトロ中間体を形成し得る。このポリニトロ中間体は、順にジアミンに還元され、次いで、ジアゾ化され水と反応して、アミノ基の1個が水酸基に転換され、所望のアミノフェノールが得られる。他方、このポリニトロ中間体の1個のニトロ基は、カセイを用いた融解により、水酸基に転換され、ヒドロキシニトロアルキル化された芳香族化合物が得られ、次いで、還元されて、所望のアミノフェノールが得られる。

【0320】このアミノフェノールに至る他の有用な経路には、オレフィン性アルキル化剤を有するフェノールのアルキル化によりアルキル化フェノールを形成することが包含される。このアルキル化フェノールは、次いで、硝酸塩で処理されて、中間体ニトロフェノールを形成し、これは、少なくともいくつかのニトロ基をアミノ基に還元することにより、所望のアミノフェノールに転換され得る。

50 【0321】典型的には、このアミノフェノールは、上

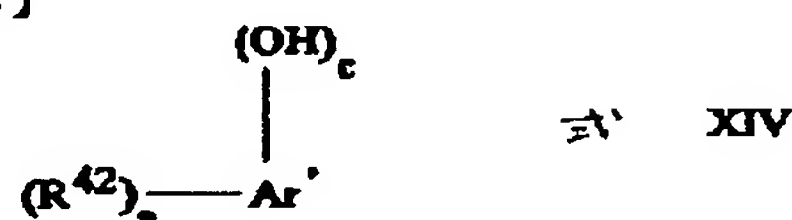
で述べたような金属触媒の存在下にて、水素を用いたニトロフェノールの還元により得られる。この還元は、一般に、約15℃～250℃の温度、典型的には、約50℃～150℃の温度、および約0～2000psig.の水素圧、典型的には、約50～250 psig.の水素圧で、行われる。還元の反応時間は、通常、約0.5～50時間の間で変えられる。実質的に不活性の液状希釈剤および溶媒（例えば、エタノール、シクロヘキサンなど）は、この反応を促進するのに用いられ得る。このアミノフェノール生成物は、周知の方法（例えば、蒸留、濾過、抽出など）により、得られる。

【0322】この還元は、このニトロ中間体混合物に存在するニトロ基の少なくとも約50%、通常、約80%が、アミノ基に転換されるまで、行われる。ここに記述のアミノフェノールを形成する典型的な経路は、以下に要約できる：

(I) 少なくとも1種の硝酸塩化剤を用いて、次式の少なくとも1種の化合物を硝酸塩化すること：

【0323】

【化78】

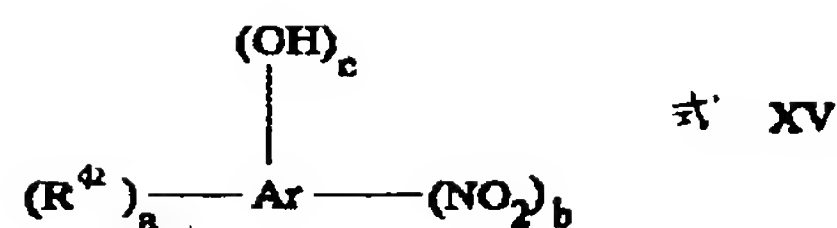


【0324】ここで、 R^{42} は、少なくとも10個の脂肪族炭素原子を有する実質的に飽和な炭化水素ベースの基であり、 a および c は、それぞれ独立して、1 から、 Ar 中に存在する芳香核の数の3倍までの整数であるが、但し、 a および c の合計は、 Ar の満たされていない原子価を越えない；そして Ar は、以下の(a)および(b)の条件で、以下からなる群から選択された0個～3個の任意の置換基を有する芳香族部分である：低級アルキル、低級アルコキシル、ニトロおよびハロ、または2種またはそれ以上の任意の置換基の組合せ：(a) Ar は、芳香核の一部である炭素原子に直接に結合した少なくとも1個の水素原子を有し、そして(b) Ar が、1個の水酸基および1個の R^{42} 置換基だけを有するベンゼンであるとき、この R^{42} 置換基は、ニトロ中間体を含有する第一の反応混合物を形成する該ヒドロキシル置換基とは、オルト位またはパラ位にある；そして (II) 該第一の反応混合物中のニトロ基の少なくとも約50%を、アミノ基に還元すること。

【0325】通常、このことは、次式の化合物または化合物の混合物中に存在するニトロ基の少なくとも約50%をアミノ基に還元することを意味する：

【0326】

【化79】



【0327】ここで、 R^{42} は、少なくとも10個の脂肪族炭素原子を有する実質的に飽和な炭化水素ベースの置換基； a 、 b および c は、それぞれ独立して、1個から、 Ar 中に存在する芳香核の数の3倍までの整数であるが、但し、 a 、 b および c の合計は、 Ar の満たされていない原子価を越えない；そして Ar は、以下の条件で、以下からなる群から選択された0個～3個の任意の置換基を有する芳香族部分である：低級アルキル、低級アルコキシル、ハロ、または2種またはそれ以上の任意の置換基の組合せ： Ar が、1個の水酸基と1個の R^{42} 置換基だけを有するベンゼンのとき、この R^{42} 置換基は、該ヒドロキシル置換基の、オルト位またはパラ位にある。

【0328】以下の特定の例証的な実施例は、この窒素含有有機組成物をいかに製造するかを記述している。これらの実施例だけでなく、本明細書および特許請求の範囲では、他に明白に述べられていなければ、全てのパーセント、部および比は、重量基準である。温度は他に明白に述べられていなければ、摂氏(℃)である。

【0329】＜実施例(D)(10)a-1＞110～150℃で加熱した市販のジエチレントリアミン1,133部に、2時間にわたり、イソステアリン酸6820部をゆっくりと加える。この混合物を、150℃で1時間保持し、次いで、さらに1時間にわたり、180℃まで加熱する。最後に、この混合物を、205℃で0.5時間加熱する。この加熱の間じゅう、この混合物に窒素を吹き込んで、揮発性物質を除去する。この混合物を、全体で11.5時間にわたり、205～230℃で保持し、次いで、230℃/20 torrでストリップングして、6.2%の窒素を含有する残留物として、所望のアシル化ポリアミンを得る。

【0330】＜実施例(D)(10)b-1＞ポリイソブテン置換フェノール（これは、三フッ化ホウ素-フェノール触媒により、およそ1000（蒸気相浸透法）の数平均分子量を有するポリイソブテンを用いてフェノールをアルキル化することにより調製した）4578部、鉱油希釈剤3052部、および繊維スピリッツ725部の混合物を、60℃まで加熱して、均一化する。30℃まで冷却した後、この混合物に、水600部中の16モル硝酸319.5部を加える。この混合物の温度を40℃未満に保持するために、冷却が必要である。この反応混合物をさらに2時間攪拌した後、3,710部の分量を第二の反応容器に移す。この第二の部分に、25～30℃にて、水130部中の追加の16モル硝酸127.8部で処理する。この反応混合物を、1.5時間攪拌し、次いで、220℃/30 torrまでストリップングする。濾過により、所望の中間体のオイル溶液(D)(10)b-1が得られる。

【0331】＜実施例(D)(10)b-2＞実施例(D)(10)b-1に記述の中間体のオイル溶液(D)(10)b-1 810部、イソプロ

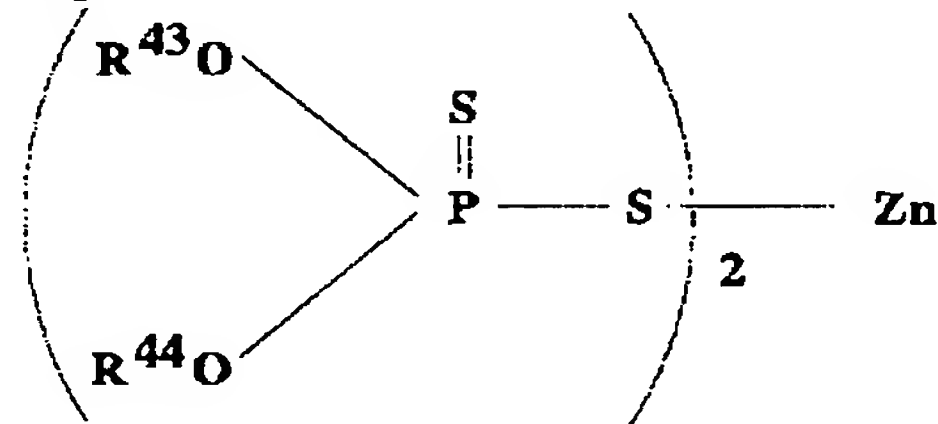
ピルアルコール405部、およびトルエン405部の混合物を、適当な大きさのオートクレーブに充填する。酸化白金触媒(0.81部)を加え、そしてこのオートクレーブを4回排気し窒素パージして、残留空気を除去する。内容物を、全体で13時間攪拌し、そして27~92℃まで加熱しつつ、このオートクレーブに、29~55 psigの圧力で水素を供給する。排気および窒素パージを4回行うことにより、残留している過剰の水素をこの反応混合物から除去する。この反応混合物を、次いで、ケイソウ土で濾過し、その濾液をストリッピングすると、所望のアミノフェノールのオイル溶液が得られる。この溶液は、0.578%の窒素を含有する。

【0332】(D)(11)亜鉛塩

次式の亜鉛塩は、五硫化リン(P_2S_5)とアルコールまたはフェノールとの反応により、容易に得られる：

【0333】

【化80】



【0334】ここで、 R^{43} および R^{44} は、独立して、約3個~約20個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基である。この反応は、約20℃~約200℃の温度にて、4モルのアルコールまたはフェノールと、1モルの五硫化リンとを混合することを包含する。この反応では、硫化水素が遊離する。

【0335】この R^{43} 基および R^{44} 基は、独立して、好ましくは、アセチレン性不飽和を含有せず、通常はまた、エチレン性不飽和も含有しないヒドロカルビル基であって、約3個~約20個の炭素原子、好ましくは、3個~約16個の炭素原子、最も好ましくは、3個~約12個の炭素原子を有する。

【0336】<実施例(D)(11)-1>2-エチルヘキサノール3120部(24.0モル)およびイソブチルアルコール444部(6.0モル)の添加により、反応混合物を調製する。1時間あたり1.0立方フィートの割合で窒素を吹き込みつつ、この混合物に、2時間にわたり、1540部(6.9モル)の P_2S_5 を加える。この間、温度を60℃~78℃に維持する。この混合物を、75℃で1時間保持し、そして冷却しつつ、さらに2時間攪拌する。この混合物を、ケイソウ土で濾過する。この濾液は所望の生成物である。

【0337】(D)(12)硫化組成物

本発明で用いられる硫化組成物は、1個の二重結合および2個~50個の炭素原子を含有するオレフィンとイオウまたはハロゲン化イオウ錯体とを反応させることにより調製される。

【0338】好適な実施態様においては、上記ハロゲン化イオウは、塩化イオウである。好適な実施態様においては、上記ハロゲン化イオウは、一塩化イオウ、二塩化イオウおよびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0339】本発明の範囲内で、2種の異なる硫化組成物が考察され、利用される。この第一の硫化組成物は、40℃~120℃の範囲の温度にて、金属イオンの存在下で、オレフィン/ハロゲン化イオウ錯体とプロトン性溶媒とを接触させてこの錯体を反応させ、それにより、この硫化錯体からハロゲンを除去し、脱ハロゲン化硫化オレフィンを得ること、およびこの硫化オレフィンを単離することにより調製される、硫化オレフィンである。

【0340】この第一の硫化組成物の調製は、一般に、オレフィンとハロゲン化イオウとを反応させて、アルキル/ハロゲン化イオウ錯体を得ること、つまり、スルホ塩素化反応を包含する。この錯体は、金属イオンおよびプロトン性溶媒と接触する。この金属イオンは、炭化水素、追加の Na_2S および $NaOH$ からのプロセスストリームの流出液として得られる、 $Na_2S/NaSH$ の形状である。この $Na_2S/NaSH$ はまた、新鮮な溶液、すなわち、循環使用していない溶液の形状であり得る。このプロトン性溶媒には、水、および4個以下の炭素原子を有するアルコール、カルボン酸およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。好ましくは、このアルコールはイソプロピルアルコールである。この金属イオンとプロトン性溶媒との反応は、硫化-脱塩素化反応の典型である。この金属イオンは、水溶液中に存在している。この金属イオン溶液は、 Na_2S 水溶液と、 $Na_2S/NaSH$ プロセスストリームとを配合することにより、調製され、炭化水素精製プロセスストリームおよび水酸化ナトリウムから誘導した硫化ナトリウム/硫化水素ナトリウムの混合物であり得る。 Na_2S および $NaOH$ の濃度を、18~21%の Na_2S および2~5%の $NaOH$ の範囲に調整するために、必要に応じて、水および $NaOH$ 水溶液が加えられる。実質的にいずれのハロゲン化物も含有しない硫化生成物が得られる。すなわち、得られる生成物は、潤滑剤添加剤として有用であるように、充分な量のハロゲン化物が除去されている。米国特許第4,764,297号の内容は、第一の硫化組成物の開示について、ここに参考として援用されている。

【0341】以下の実施例は、この第一の硫化組成物をいかに製造するかについての完全な開示および記述を当業者に提供するために、提示されている。

【0342】<実施例(D)(12)-1>一塩化イオウ1100グラム(8.15モル)を、3リットルの4ッロフラスコに加える。室温で攪拌しながら、イソブチレン952グラム(17モル)を、表面下から加える。この反応は発熱的であり、イソブチレンの添加割合により、反応温度を制御する。この温度は、最高で50℃に達し、スルホ塩素化反応生成物が得られる。プロセスストリームから、18%の Na

S 溶液1800グラムの配合物を得る。この配合物に、50%のNaOH水溶液238グラム、水525グラムおよびイソプロピルアルコール415グラムを加えて、硫化-脱塩素化反応で用いる試薬を調製する。この試薬に、約1.5時間で、スルホ-塩素化反応生成物1000グラムを加える。この添加を完了して1時間後、この内容物を沈降させ、液層を取り除き、そして捨てる。この有機層を、 120°C および100 mm Hgまでストリッピングして、いずれの揮発性物質

実施例	オレフィン
(D)(12)-2	n-ブテン
(D)(12)-3	プロペン
(D)(12)-4	n-ペンテン
(D)(12)-5	n-ブテン/ イソブチレン 1 : 1 重量
(D)(12)-6	イソブチレン/ 2-ペンテン 1 : 1 重量
(D)(12)-7	イソブチレン/ 2-ペンテン 3 : 2 重量
(D)(12)-8	イソブチレン/ プロペン 6 : 1 重量
(D)(12)-9	n-ペンテン/ 2-ペンテン 1 : 1 重量
(D)(12)-10	2-ペンテン/ プロペン 3 : 2 重量

【0345】第二の硫化組成物は、イオウとディールス=アルダー付加物との反応生成物を包含する、油溶性のイオウ含有物質である。このディールス=アルダー付加物は、ジエン合成またはディールス=アルダー反応により調製される周知で当該技術分野で認められたクラスの化合物である。このクラスの化合物に関する先行技術の要約は、A.S.OnischenkoによるRussian monograph, *Die novyi Sintez* (Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, 1963年)に見いだされる。(L.Mandelにより、A.S.Onischenko, *Diene Synthesis* (ニューヨーク、Daniel Davey and Co., Inc., 1964年)として、英語に翻訳された)。このモノグラフ、およびここで引用した参考文献の内容は、本明細書に参考として援用されている。

【0346】基本的には、このジエン合成(ディールス=アルダー反応)は、少なくとも1種の共役ジエン、 $>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$ と、少なくとも1種のエチレン性またはアセチレン性不飽和化合物、 $>\text{C}=\text{C}<$ との反応を包含し、これら後者の化合物は、ジエノフィル(dienophiles)として周知である。この反応は、以下のように表され得る。

【0347】

【化81】

も除去する。分析値：イオウ43.5%、塩素0.2%。

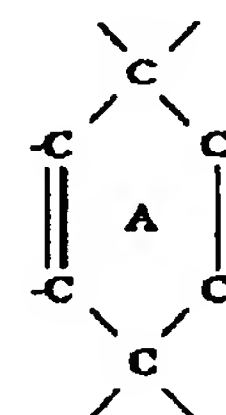
【0343】表1は、この第一の硫化組成物を調製する際に使用され得る他のオレフィンおよび塩化イオウを概説する。この方法は、本質的に、実施例(D)(12)-1の方法と同じである。全ての実施例では、金属イオン試薬は、実施例(D)(12)-1に従って調製される。

【0344】

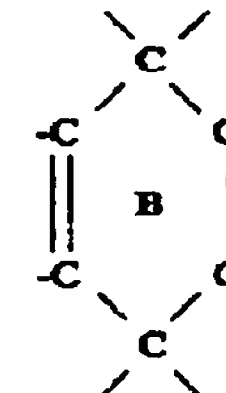
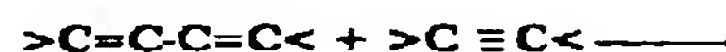
【表1】

塩化 イオウ	オレフィン： SClのモル比
SCl_2	2.9 : 1
S_2Cl_2	2.5 : 1
S_2Cl_2	2.2 : 1
S_2Cl_2	2.5 : 1
S_2Cl_2	2.2 : 1
S_2Cl_2	2.2 : 1
S_2Cl_2	2.3 : 1
S_2Cl_2	2.2 : 1
S_2Cl_2	2.2 : 1

反応 1:



反応 2:



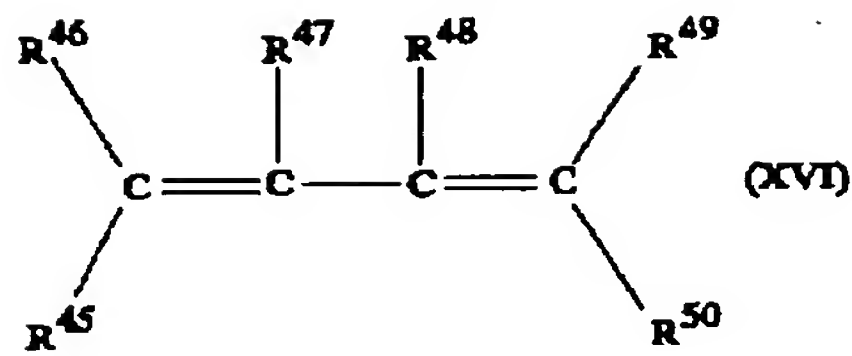
【0348】これらの生成物、AおよびBは、通常、ディールス=アルダー付加物と呼ばれる。これらの付加物は、この第二の硫化組成物の調製用の出発物質として、用いられる。

【0349】このような1,3-ジエンの代表例には、次式の脂肪族結合ジオレフィンまたはジエンが挙げられる：

【0350】

【化82】

79



【0351】ここで、 R^{45} から R^{50} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、アルキル、ハロ、アルコキシ、アルケニル、アルケニルオキシ、カルボキシ、シアノ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、フェニル、および R^{45} から R^{50} に相当する 1 個～3 個の置換基で置換されたフェニルからなる群から選択されるが、但し、隣接する炭素原子上の一对の R は、ジエン中にて別の二重結合を形成しない。好ましくは、3 個以下の R 基は、水素以外のものであり、少なくとも 1 個は水素である。通常、このジエンの全炭素含量は、20 を越えない。好適な実施態様においては、上記ジエンは、 R^{47} および R^{48} が水素であり、そして R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} および R^{50} が、それぞれ独立して、水素、塩素または低級アルキルであり、特に好ましくは、1,3-ブタジエンである。米国特許第 4,582,618 号の内容は、この第二の硫化組成物の開示について、ここに参考として援用されている。

【0352】これらの付加物、および付加物の調製方法は、以下の実施例により、さらに例示される。これらの実施例、および本明細書だけでなく特許請求の範囲のほかの箇所にて、他に指示がなければ、全ての部およびパーセントは、重量基準である。

【0353】＜実施例 A＞トルエン 400 部および塩化アルミニウム 66.7 部を含む混合物を、攪拌機、窒素導入管、および固体の二酸化炭素で冷却する還流冷却器を備えた 2 リットルフラスコに充填する。温度を、37～58℃ の範囲内で 0.25 時間維持しつつ、アクリル酸ブチル 640 部（5 モル）およびトルエン 240.8 部を含む第二の混合物を、この $AlCl_3$ スラリーに加える。その後、この反応塊の温度を、外部冷却により 50～61℃ に維持しつつ、ブタジエン 313 部（5.8 モル）を、2.75 時間にわたって、このスラリーに加える。この反応塊に、約 0.33 時間窒素を吹き込み、次いで、4 リットルの分液漏斗に移し、そして濃塩酸 150 部の水 1100 部溶液で洗浄する。その後、この生成物を、さらに 2 回の水洗浄にかける。各洗浄には、水 1000 部を用いる。この洗浄した反応生成物を、続いて、蒸留して、未反応のアクリル酸ブチルおよびトルエンを除去する。この第一の蒸留段階の残留物を、さらに、9～10 mm Hg の圧力で、蒸留にかけ、その後、105～115℃ の温度で、所望の生成物 785 部を集める。

【0354】＜実施例 B＞イソプレン 136 部、アクリロニトリル 106 部およびヒドロキノ（重合禁止剤）0.5 部を、ロックングオートクレーブ (rocking autoclave) 中で混合し、その後、130～140℃ の範囲の温度で 16 時間加熱することにより、イソプレンおよびアクリロニトリ

80

ルの付加物を調製する。このオートクレーブを排気し、内容物をデカントすると、淡黄色の液体 240 部が生成する。この液体を、90℃ の温度および 10 mm Hg の圧力にて、ストリッピングし、それにより、残留物として、所望の液体生成物が生じる。

【0355】＜実施例 C＞実施例 B の方法を用いて、イソプレン 136 部、アクリル酸メチル 172 部およびヒドロキノ 0.9 部を、イソプレン-アクリル酸メチル付加物に転換する。

10 【0356】＜実施例 D＞実施例 B の方法を用いて、液化したブタジエン 104 部、アクリル酸メチル 166 部およびヒドロキノ 1 部を、ロックングオートクレーブに充填し、そして 14 時間で 130～135℃ まで加熱する。この生成物を、続いて、デカントし、ストリッピングすると、付加物 237 部が生じる。

20 【0357】＜実施例 E＞ロックングオートクレーブ中にて、ヒドロキノ 5.4 部の存在下で、イソプレン 745 部とメタクリル酸メチル 1095 部とを反応させ、上の実施例 B の方法に従って、イソプレンおよびメタクリル酸メチルの付加物を調製する。この付加物 1490 部を回収する。

【0358】＜実施例 F＞実施例 B の方法に従って、ロックングオートクレーブ中にて、マレイン酸ジブチル 915 部、液化したブタジエン 216 部およびヒドロキノ 3.4 部を反応させることにより、ブタジエンおよびマレイン酸ジブチルの付加物 (810 部) を調製する。

30 【0359】＜実施例 G＞ブタジエン 378 部、N-ビニルピロリドン 778 部およびヒドロキノ 3.5 部を含む反応混合物を、あらかじめ -35℃ まで冷却したロックングオートクレーブに加える。次いで、このオートクレーブを、約 15 時間で 130～140℃ の温度まで加熱する。この反応塊を排気しデカントしストリッピングすると、所望の付加物 75 部が得られる。

【0360】＜実施例 H＞実施例 B の方法に従って、液化したブタジエン 270 部、アクリル酸イソデシル 1060 部およびヒドロキノ 4 部を、130～140℃ の温度で約 11 時間にわたり、ロックングオートクレーブ中にて、反応させる。デカントしストリッピングした後、付加物 1136 部が回収される。

40 【0361】＜実施例 I＞実施例 A と同じ一般方法に従って、シクロペンタジエン 132 部（2 モル）、アクリル酸ブチル 256 部（2 モル）および塩化アルミニウム 12.8 部を反応させて、所望の付加物を製造する。このアクリル酸ブチルおよび塩化アルミニウムを、まず、攪拌機および還流冷却器を備えた 2 リットルフラスコに加える。この反応塊を、59～52℃ の範囲の温度に加熱しつつ、このフラスコに、0.5 時間にわたって、シクロペンタジエンを加える。その後、この反応塊を、95～100℃ の温度で約 7.5 時間加熱する。この生成物を、水 400 部および濃塩酸 100 部を含有する溶液で洗浄し、その水層を捨てる。その後、この反応塊にベンゼン 1500 部を加え、この

ベンゼン溶液を水300部で洗浄し、その水相を除去する。このベンゼンを蒸留により除去し、その残留物を0.2mmHgでストリッピングして、留出物として付加物を回収する。

【0362】＜実施例J＞実施例Bの方法に従って、ブタジエンおよびアリルクロライドの付加物を、各反応成分を2モルで用いて、調製する。

【0363】＜実施例K＞ブタジエンおよびアクリル酸メチルの付加物139部（1モル）を、デシルアルコール158部（1モル）でエステル交換する。この反応成分を反応フラスコに加え、ナトリウムメトキシド3部を加える。その後、この反応混合物を、190～200℃の温度で7時間にわたり加熱する。この反応塊を、10%水酸化ナトリウム溶液で洗浄し、次いで、ナフサ250部を加える。このナフサ溶液を、水で洗浄する。

【0364】洗浄が完了すると、トルエン150部を加え、この反応塊を、28 mmHgの圧力下にて、150℃でストリッピングする。暗茶色の流体生成物（225部）を回収する。この生成物を、減圧下にて分別し、0.45～0.6 mmHgの圧力下にて、130～133℃の範囲で沸騰する生成物178部を回収する。

【0365】＜実施例L＞反応混合物に、ブタジエン270部（5モル）だけを含むこと以外は、実施例Aの一般方法を繰り返す。

【0366】この第二の硫化組成物は、イオウ、およびこの上で述べたタイプの少なくとも1種のディールス＝アルダー付加物の混合物を、約100℃から、このディールス＝アルダー付加物のちょうど分解温度以下の範囲の温度で加熱することにより、容易に調製される。約100℃～約200℃の範囲の温度が、通常、用いられる。この反応の結果、生成物の混合物が得られ、そのいくつかは同定されている。周知の構造の化合物では、イオウは、置換された不飽和の環状脂肪族反応成分の核内の二重結合にて、この反応成分と反応する。

【0367】このイオウ含有組成物の調製に用いられるディールス＝アルダー付加物に対するイオウのモル比は、約1：2から約4：1までである。一般に、ディールス＝アルダー付加物に対するイオウのモル比は、この環状脂肪族核中の1個のエチレン性不飽和結合の存在を基準にして、約1：1～約4：1、好ましくは、約2：1～約4：1である。この環状脂肪族核中に、さらに別の不飽和結合が存在するなら、イオウの割合は増加し得る。

【0368】溶媒は、一般には、必要ないものの、この反応は、適当な不活性有機溶媒（例えば、鉱油、7個～18個の炭素を有するアルカンなど）の存在下にて、行われ得る。この反応が完結した後、この反応塊は、濾過されるか、および／または他の通常の精製方法にかけられ得る。種々のイオウ含有生成物は、周知の構造および未知の構造を持った化合物を含む反応混合物の形状で使用

され得るので、それらを分離する必要はない。

【0369】硫化水素は望ましくない不純物なので、この生成物からのH₂Sの除去を促進する標準方法を使用するのが有利である。蒸気、アルコール、空気または窒素ガスを吹き込むことにより、この吹き込みを行ってまたは吹き込みを行わずに減圧下で加熱することと同様に、H₂Sの除去が促進される。

【0370】以下の実施例は、この第二の硫化組成物の調製を例示する。

【0371】＜実施例(D)(12)-11＞110～120℃の温度まで加熱した実施例Cのイソブレン-アクリル酸メチル付加物255部（1.65モル）に、45分間にわたり、イオウ華53部（1.65モル）を加える。130～160℃の範囲の温度で、4.5時間加熱を続ける。室温まで冷却後、この反応混合物を、中程度に焼結したガラス漏斗で濾過する。この濾液は、所望の第二の硫化組成物301部からなる。

【0372】＜実施例(D)(12)-15＞実施例Lと同様に調製したアクリル酸ブチル-ブタジエン付加物1703部（9.4モル）、イオウ280部（8.8モル）および亜リン酸トリフェニル17部の混合物を、反応容器中で調製し、攪拌し窒素を吹き込みつつ、2時間にわたって徐々に約185℃の温度まで加熱する。この反応系は、160～170℃付近で発熱し、この混合物を、約185℃で3時間維持する。この混合物を、2時間にわたって90℃まで冷却し、そして濾過助剤を用いて濾過する。この濾液は、14.0%のイオウを含む所望の第二の硫化組成物である。

【0373】＜実施例(D)(12)-16＞反応混合物から、亜リン酸トリフェニルを除くこと以外は、実施例(D)(12)-15の方法を繰り返す。

【0374】＜実施例(D)(12)-17＞亜リン酸トリフェニルを、硫化触媒としてのトリアミルアミン2.0部で置き換えること以外は、実施例(D)(12)-15の方法を繰り返す。

【0375】＜実施例(D)(12)-18＞実施例Lと同様に調製したアクリル酸ブチル-ブタジエン付加物547部および亜リン酸トリフェニル5.5部の混合物を、反応容器中で調製し、攪拌しつつ約50℃の温度まで加熱し、その後、30分間にわたって、イオウ94部を加える。この混合物を、窒素を吹き込みつつ、3時間で150℃まで加熱する。この混合物を、次いで、およそ1時間で、約185℃まで加熱する。この反応は発熱的であり、温度を、冷却水ジャケットを用いて、約185℃で約5時間にわたり維持する。この時点で、この反応器の内容物を85℃まで冷却し、そして鉱油33部を加える。この混合物を、この温度で濾過すると、その濾液は、付加物に対するイオウの比が0.98/1である所望の第二の硫化組成物である。

【0376】＜実施例(D)(12)-19＞亜リン酸トリフェニルを反応混合物に含有させないこと以外は、実施例(D)(12)-18の一般方法を繰り返す。

【0377】＜実施例(D)(12)-20＞実施例Lと同様に調

製したアクリル酸ブチルブタジエン付加物500部(2.7モル)およびイオウ109部(3.43モル)の混合物を調製し、180℃まで加熱し、そして約180～190℃の温度で約6.5時間維持する。この混合物を、窒素ガスを吹き込みつつ、冷却して、硫化水素臭を取り除く。この反応混合物を濾過すると、その濾液は、15.8%のイオウを含有する所望の第二の硫化組成物である。

【0378】<実施例(D)(12)-21>実施例Lと同様に調製したアクリル酸ブチルブタジエン付加物728部(4.0モル)、イオウ218部(6.8モル)および亜リン酸トリフェニル7部の混合物を調製し、攪拌しつつ、1.3時間にわたって、約181℃の温度まで加熱する。この混合物を、窒素パージ下にて、181～187℃の温度で3時間維持する。この物質を、1.4時間にわたって約85℃まで冷却した後、この混合物を、濾過助剤を用いて濾過すると、その濾液は、23.1%のイオウを含有する所望の第二の硫化組成物である。この第二の硫化組成物が、5重量%～約75重量%のNa₂Sを含有する硫化ナトリウム水溶液で処理されているなら、この処理した生成物は、新たに磨いた銅金属を黒くする傾向が少ないことが分かった。

【0379】処理には、未反応のイオウを取り除くのに充分な期間にわたって、通常、未反応のイオウの量、硫化ナトリウム溶液の量および濃度に依存して、数分間～数時間にわたり、この第二の硫化組成物と共に硫化ナトリウム溶液を混合することが包含される。温度は、重要ではないが、通常、約20℃～約100℃の範囲である。この処理後、得られる水相を、通常の方法(すなわち、デカンテーションなど)により、有機相から分離する。他のアルカリ金属スルフィド、M₂S_x(ここで、Mはアルカリ金属であり、そしてxは1, 2または3である)は、未反応のイオウを取り除くために用いられ得るが、xが1より大きいものは、ほとんど効果がない。硫化ナトリウム溶液は、経済性および効率の理由から、好ましい。この方法は、米国特許第3,498,915号にさらに詳細に記述されている。

【0380】固体の不溶性酸性物質(例えば、酸性化粘土または酸性樹脂)で第二の硫化組成物を処理し、その後、この硫化した反応塊を濾過することにより、色および溶解特性に関して、生成物が改良されることも確認されている。このような処理には、この反応混合物を、約25～150℃の温度で、約0.1重量%～約10重量%の固体の酸性物質と完全に混合し、続いてこの生成物を濾過することが包含される。

【0381】この第二の硫化組成物の反応混合物から、不純物の最終痕跡を除去するために、特に、使用される付加物が、ルイス酸触媒(例えば、AlCl₃)を用いて調製されるとき、時には、この液状反応生成物に不活性有機溶媒を加え、完全に混合した後、この物質を再濾過するのが望ましい。続いて、この溶媒をこの第二の硫化組成物からストリッピングする。適当な溶媒には、この上

で述べたタイプの溶媒(例えば、ベンゼン、トルエン、高級アルカンなど)が挙げられる。特に有用なクラスの溶媒は、繊維スピリッツである。

【0382】さらに、他の通常の精製方法は、本発明で用いる硫化生成物を精製する際に、好都合に使用され得る。例えば、市販の濾過助剤は、濾過効率を上げるために、濾過の前に、この物質に加えられ得る。ケイソウ土による濾過は、予想される用途が、実質的に全ての固体物質の除去を要する場合、特に有用である。しかしながら、このような手段は、当業者に周知であり、ここでは、詳細に論じる必要はない。

【0383】(D)(13)粘度指数改良剤

粘度指数、すなわち「V.I.」は、潤滑剤の温度に伴う粘度変化に対する耐性を示す任意の数である。40℃および100℃において測定される潤滑剤の粘度から計算したDeanおよびDavis粘度指数は、0または負の値から200またはそれ以上の値までの範囲のV.I.値を与える。V.I.値が高くなるほど、低温における濃厚化および高温における希薄化に対する潤滑剤の耐性が高くなる。

【0384】大ていの目的に理想的な潤滑剤は、全ての温度で同じ粘度を有する。全ての潤滑剤は理想からはずれており、ある種の潤滑剤は、他のものより大きくはなされている。例えば、パラフィン性の高いクルードから誘導した潤滑油は、ナフテン性の高いクルードから誘導した潤滑油より高いV.I.値を有する。この違いは、実際には、DeanおよびDavisの尺度において、0～100の限界値を規定するのに用いられており、これらの値は、それぞれ、不良なナフテンベース油および良好なパラフィンベース油に対応する。高いV.I.を有する潤滑剤により得られる操作上の利点には、主として、低温における粘稠な「引っ張り(drag)」による低い摩擦力、および高温における潤滑剤損失の低減および低い摩耗が挙げられる。

【0385】V.I.改良剤は、潤滑油を、上で定義の理想的な潤滑剤により近づけるために、潤滑油に添加される化学物質である。少数の非重合体物質(例えば、金属石鹸)は、V.I.改良特性を示すものの、多くの市販の重要なV.I.改良剤は、油溶性の有機重合体である。適当な重合体は、高温において、低温におけるよりも高い濃厚効果をオイルに与える。このような選択的な濃厚効果の結果、オイルは、温度変化による粘度の変化を受けにくくなり、すなわち、V.I.が上がる。その重合体分子は、貧溶媒(例えば、冷たいオイル)中では、密集した巻き毛状の形状であり、そして良溶媒(例えば、熱いオイル)中では、巻き毛状でなく表面積の広い形状であると仮定しているので、選択的な濃厚化が起こることが提起されている。後者の形状では、この分子はずっと高度に溶媒和しており、オイルに最大の濃厚化効果を与える。

【0386】市販のV.I.改良剤は、以下の重合体系列に属する：

(I) ポリイソブテン類；

(II) ポリメタクリル酸エステル類、すなわち、種々の鎖長のメタクリル酸アルキルの共重合体類；

(III) 酢酸ビニル-フマル酸エステル共重合体類；

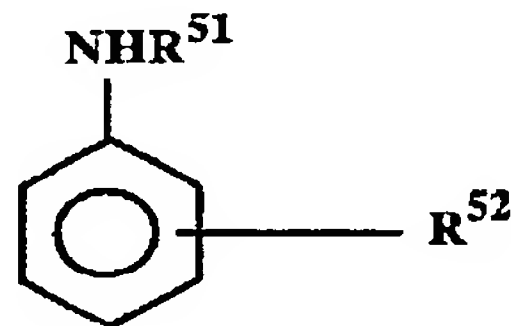
(IV) ポリアクリル酸エステル類、すなわち、種々の鎖長のアクリル酸アルキルの共重合体類。

【0387】(D)(14)芳香族アミン

成分(D)(14)は、次式の少なくとも1種の芳香族アミンである：

【0388】

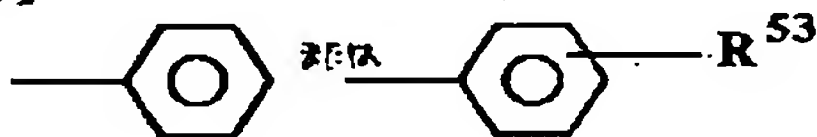
【化83】



【0389】ここで、R⁵¹は、

【0390】

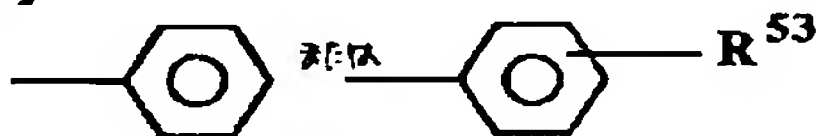
【化84】



【0391】そしてR⁵² およびR⁵³ は、独立して、水素、または1個から約24個までの炭素原子を含有するアルキル基である。好ましくは、R⁵¹ は、

【0392】

【化85】



【0393】であり、さらに好ましくは、

【0394】

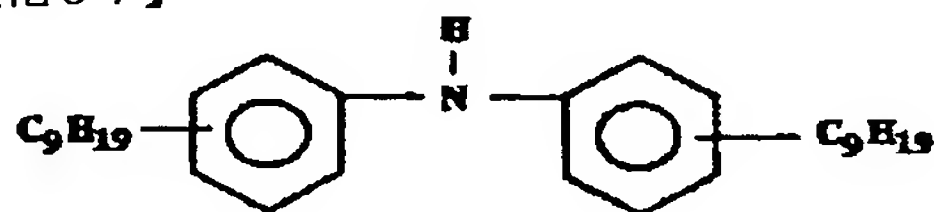
【化86】



【0395】であり、そしてR⁵² およびR⁵³ は、4個から約20個までの、好ましくは18個までの炭素原子を含有するアルキル基である。特に有利な実施態様では、R⁵² およびR⁵³ はノニル基であり得、成分(D)(9)は、アルキル化ジフェニルアミン（例えば、次式のノニル化ジフェニルアミン）を包含する：

【0396】

【化87】



【0397】本発明の組成物、すなわち、成分(A)、(B)、(C)および(D)は、必要に応じて、以下の(E)を含有

し得る：

(E)以下の(1)、(2)、(3)および(4)からなる群から選択される少なくとも1種のオイル：

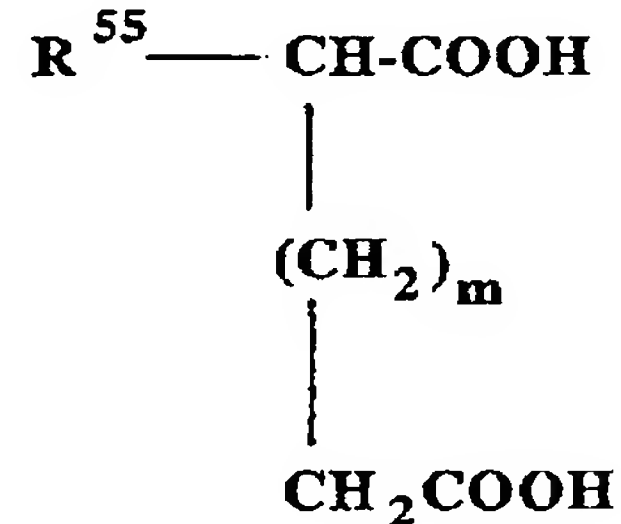
(1)次式のモノカルボン酸：

R⁵⁴ COOH

または次式のジカルボン酸と：

【0398】

【化88】



【0399】次式のアルコール

R⁵⁶ (OH)_n

との反応を包含する合成エステル基油：ここで、R⁵⁴ は、約4個～約24個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基、R⁵⁵ は、水素、または約4個～約50個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基、R⁵⁶ は、1個～約24個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基、mは、0～約6の整数、そしてnは、1～約6の整数である；

(2)鉱油；

(3)ポリα-オレフィン；および

(4)植物油。

【0400】(E-1)合成エステル基油

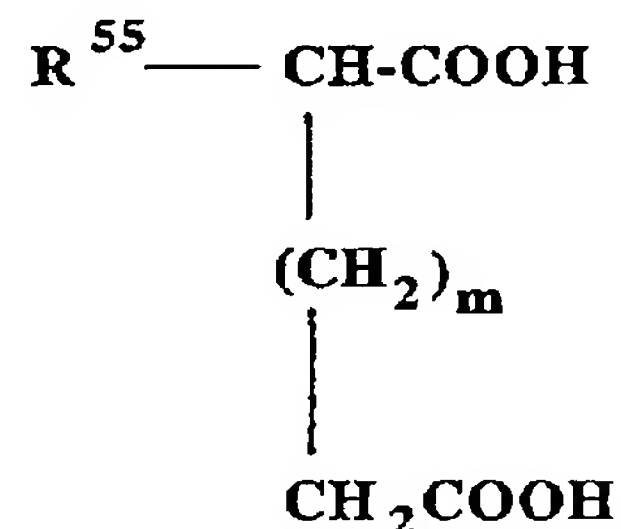
合成のエステル基油は、次式のモノカルボン酸、

R⁵⁴ COOH

または次式のジカルボン酸と、

【0401】

【化89】



【0402】次式のアルコール

R⁵⁶ (OH)_n

との反応成分を含有する：ここで、R⁵⁴ は、約4個～約24個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基、R⁵⁵ は、水素、または約4個～約50個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基、R⁵⁶ は、1個～約24個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基、mは、0～約6の整数であり、そ

してnは、1～約6の整数である。

【0403】有用なモノカルボン酸には、ペンタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸およびドデカン酸の異性体カルボン酸がある。R⁵⁵が水素のとき、有用なジカルボン酸には、コハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸およびアジピン酸がある。R⁵⁵が、4個～約50個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基のとき、有用なジカルボン酸には、アルキルコハク酸およびアルケニルコハク酸がある。使用され得るアルコールには、メチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール、異性体ペンチルアルコール、異性体ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ビス-トリメチロールプロパンなどがある。これらのエステルの特定の例には、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)、フマル酸ジ-n-ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジイソオクチル、アゼライン酸ジイソデシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、セバシン酸ジエイコシル、リノール酸ダイマーの2-エチルヘキシルジエステル、1モルのセバシン酸と2モルのテトラエチレングリコールおよび2モルの2-エチルヘキサン酸との反応により形成される錯体エステル、1モルのアジピン酸と2モルの9炭素アルコール（これは、1-ブテンダイマーのオキソ工程により、誘導した）との反応により形成されるエステルなどが包含される。

【0404】合成エステルを製造している企業、およびそれらの商品名の非網羅的なリストには、BASF社のGlissoft、Ciba-Geigy社のReolube、JCI社のEmkarote、Oleofina社のRadialube、およびHenkel CorporationのEmery GroupのEmery 2964、2911、2960、2976、2935、2971、2930および2957がある。

【0405】(E-2) 鉱油

有用な鉱油には、鉱物性の潤滑油（例えば、液状の石油オイル、およびパラフィンタイプ、ナフテンタイプまたは混合したパラフィン-ナフテンタイプの溶媒処理された鉱物性潤滑油または酸処理された鉱物性潤滑油）が包含される。また、石油留出物（例えば、VM & Pナフサおよびストダード(Stoddard)溶媒）もまた、有用である。石炭またはけつ岩から誘導される潤滑粘性のあるオイルもまた、有用である。合成の潤滑油には、以下の炭化水素油およびハロ置換炭化水素油が包含される。この炭化水素油およびハロ置換炭化水素油には、例えば、重合したオレフィンおよびインターポリマー化したオレフィン（例えばポリブチレン、ポリプロピレン、プロピレン-イソブチレン共重合体、塩素化されたポリブチレンなど）；ポリ(1-ヘキセン)、ポリ(1-オクテン)、ポリ

(1-デセン) など、およびそれらの混合物；アルキルベンゼン(例えば、ドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジノニルベンゼン、ジー(2-エチルヘキシル)ベンゼンなど)；ポリフェニル(例えば、ビフェニル、テルフェニル、アルキル化されたポリフェニルなど)；アルキル化されたジフェニルエーテルおよびアルキル化されたジフェニルスルフィドおよびその誘導体、それらの類似物および同族体などがある。

【0406】未精製油、精製油および再精製油（これは、これらのいずれかの2種またはそれ以上の混合物であってもよい）もまた、本発明で用いられ得る。未精製油とは、天然原料または合成原料から、さらに精製処理することなく、直接得られるオイルである。例えば、レトルト操作から直接得られるけつ岩油、第1段の蒸留から直接得られる石油オイル、またはエステル化工程から直接得られ、かつさらに処理せずに用いられるエステル油は、未精製油である。精製油は、1種またはそれ以上の特性を改良するべく、1段またはそれ以上の精製段階でさらに処理されたこと以外は、未精製油と同様である。このような精製方法の多くは、当業者には周知である。この方法には、例えば、溶媒抽出、二次蒸留、酸または塩基抽出、濾過、浸透などがある。再精製油は、すでに使用された精製油に、精製油を得るのに用いた工程と同様の工程を適用することにより、得られる。このような再精製油もまた、再生された油または再生加工された油として周知であり、そして消費された添加剤および油の分解生成物を除去するべく指示された方法により、しばしばさらに処理される。

【0407】(E-3) ポリ α -オレフィン

ポリ α -オレフィン（例えば、アルキレンオキシド重合体およびインターポリマーおよびそれらの誘導体であって、ここで、末端水酸基は、エステル化、エーテル化などにより変性されている）は、用いられ得る他のクラスのオイルを構成する。これらは、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの重合により調製したオイル、これらポリオキシアルキレン重合体のアルキルエーテルおよびアリールエーテル（例えば、約1000の平均分子量を有するメチルポリイソプロピレングリコールエーテル、約500～1000の分子量を有するポリエチレングリコールのジフェニルエーテル、約1000～1500の分子量を有するポリプロピレングリコールのジエチルエーテルなど）、またはそれらのモノーおよびポリカルボン酸エステル（例えば、酢酸エステル、混合したC₃～C₈脂肪酸エステル、またはテトラエチレングリコールのC₁₃オキソ酸ジエステル）により例示される。

【0408】(E-4) 植物油

本発明で有用な植物油には、遺伝的な修飾なしで得られる植物油、すなわち、モノ不飽和含量（例えば、オレイン酸）が60パーセント以下のものがある。有用な植物油には、カノラ(canola)油、ピーナッツ油、パーム油、と

うもろこし油、大豆油、ひまわり油、綿実油、サフラワ
ー油およびやし油がある。

【0409】本発明の組成物が、成分(A)、(B)、(C)お
よび(D)を含有するとき、これらの成分の重量部範囲を

以下に述べる：

【0410】

【表2】

成分	一般に	好ましくは	最も好ましくは
(A)	40～95	40～80	40～70
(B)	10～40	15～40	15～35
(C)	0.1～20	0.1～10	0.5～5
(D)	0.001～1.0	0.01～0.5	0.01～0.1

【0411】本発明の組成物が、成分(A)、(B)、(C)、
(D)および(E)を含有するとき、これらの成分の重量部範
囲を以下に述べる：

【0412】

【表3】

成分	一般に	好ましくは	最も好ましくは
(A)	40～95	40～80	40～70
(B)	10～40	15～40	15～35
(C)	0.1～20	0.1～10	0.5～5
(D)	0.001～1.0	0.01～0.5	0.01～0.1
(E)	5～25	5～20	10～20

【0413】本発明の成分は、上の範囲に従って共に配
合され、溶液が生じる。以下の表4は、本発明の組成物
をいかに製造するか完全な開示および記述を当業者に
提供するために、例を概説し、本発明者が発明とみなす
範囲を限定する意図はない。全ての部は重量基準であ
る。

【0414】

30

【表4】

実施例	(A)	(B)	(C)	(D)	100°C			
					40°C	VIS	VI	流動点、凝固点
1	100部 Sunyl 80				39.52	8.65	206	-12 -14.6
2		100部 実施例 B-1			4.62	1.79	-	-12 -13.6
3	66.4部 Sunyl 80	16.6部 実施例 B-1	2部 TLA 233	7.5部 実施例 (DX10)a-1 7.5部 実施例 (DX10)b-2	45.94	9.99	207	-18 -20.2
4	67部 Sunyl 80	16.75部 実施例 B-1	1.25部 実施例 C-8	7.5部 実施例 (DX10)a-1 7.5部 実施例 (DX10)b-2	45.48	9.46	198	-27 -27.2
5	57.4部 Sunyl 80	24.6部 実施例 B-1	3部 実施例 C-8	7.5部 実施例 (DX10)a-1 7.5部 実施例 (DX10)b-2	44.39	9.72	212	-33 -33.6
6	58.1部 Sunyl 80	24.9部 実施例 B-1	2部 Acryloid 1267	7.5部 実施例 (DX10)a-1 7.5部 実施例 (DX10)b-2	36.90	8.23	208	-33 -35.8
7	49.5部 Sunyl 80	33部 実施例 B-1	2.5部 実施例 C-9	7.5部 実施例 (DX10)a-1 7.5部 実施例 (DX10)b-2	36.30	8.68	231	-30 -32.2

【0415】本発明は、その好ましい実施態様に関連して説明されているものの、それらの種々の変更は、本明細書を読めば、当業者に明らかになることが理解されるべきである。従って、ここで開示の発明は、特許請求の範囲の範囲内に入るこのような変更を含むことが理解されるべきである。

【0416】

【発明の効果】本発明によれば、少なくとも60パーセントのモノ不飽和含量を有する植物油であって、エステル交換され、そして少なくとも1種の流動点降下剤を含有する植物油を得ることができる。

【0417】

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 1 0 M 137:12
133:04
135:18
129:76)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(48)

特開平7-157790

C 1 O N	20:00	A
	20:02	
	40:04	
	40:25	
	40:26	